This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

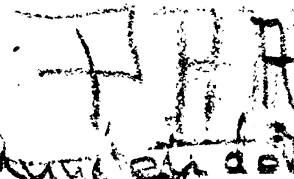
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

PAA
ANNALE
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXIII.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXIII.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

NEW-YORK LIBRARY

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREI UND SECHSZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT NEUN UND DREISSIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DRITTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1844.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes LXIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber den Ausfluss der Flüssigkeiten aus Oeffnungen in dünner Wand und aus kurzen Ansatzröhren; von O. v. Feilitzsch. 1

II. Ueber das directe Erkennen des polarisirten Lichts und der Lage der Polarisationsebene; von W. Haidinger. 29

III. Methode, die Brennweite und optischen Hauptpunkte von Linsen zu bestimmen; von L. Moser. 39

IV. Ein Paar optische Versuche; von L. Merz. 49

V. Ueber einige Verbindungen des Wismuths, besonders in Rücksicht der Zusammensetzung des Wismuthoxyds; von W. Heintz. 55

VI. Ueber die Schwefelverbindungen des Urans; von C. Voelckel. 96

VII. Ueber das Verhalten der Schwefelcyan-Schwefelmetalle in höherer Temperatur; von Demselben. 106

VIII. Ueber das Entstehen der Blasen in Platingeräthschaften; von Pleischl. 111

IX. Ein neues Thermometer oder Kryometer; von Demselben. 115

X. Zur Geschichte des Thermometers. 122

XI. Chemische Untersuchung einiger Feldspäthe von Egersund; von C. Kersten. 123

XII. Untersuchung der Schaalenblende von Raibel in Kärnthen; von Demselben. 132

XIII. Ueber das Vorkommen von Yttererde und Ceroxydulsilicaten im sächsischen Erzgebirge; von Demselben. 135

XIV. Ueber die chemische Zusammensetzung des Eudialyts; von C. Rammelsberg. 142

XV. Ueber die Farbe des Axinits; von W. Haidinger. . . . 147

Digitized by Google

Seite

XVI. Ueber eine neue Art von regelmäfsiger Zusammensetzung am Dolomit; von Demselben. 153

XVII. Elektro-photometrische Studien; von A. Masson. . . . 158

XVIII. Elektro-photometrische Studien; von Demselben. (Zweite Abhandlung.) 162

XIX. Ueber die Niedrigkeit der Temperatur in den unterirdischen Steinbrüchen des Petersberges, bei Mastricht, in Bezug auf die mittlere Temperatur der Luft; von J. G. Crahay. 166

XX. Notizen. 1) Temperatur im Bohrloche zu Neuffen, S. 173. — 2) Kieselsäure-Aether, S. 174. — 3) Borsäure-Aether, S. 175.

Zweites Stück.

I. Ueber das Bluten des Rebstocks; von Ernst Brücke. . . 177

II. Ueber den Ausfluss der Flüssigkeiten aus Oeffnungen in dünner Wand und aus kurzen Ansatzröhren; von O. v. Feilitzsch. (Schluss.) 215

III. Ueber die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen und über die Zusammensetzung der daraus hervorgehenden Producte; von Koene. 245

IV. Ueber Siedpunktsregelmäfsigkeiten und daraus abgeleitete Folgerungen, so wie über die Theorie der specifischen Volume der Flüssigkeiten; von H. Kopp. 283

V. Ueber die Zusammensetzung des Tantalits und ein im Tantalite aus Baiern enthaltenes neues Metall; von H. Rose. . . . 317

VI. Messungen des Regenbogens; von J. G. Galle. 342

VII. Methode den Widerstand eines Galvanometers zu bestimmen; von F. C. Henrici. 344

VIII. Zur Bestimmung der Lichtstärke bei Erzeugung photographischer Bilder; von Lipowitz. 348

IX. Ueber die Entdeckung der Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten. 350

X. Notizen. — 1) Leidenfrost's Versuch auf Flüssigkeiten, S. 352. — 2) Reines Eisen, S. 352. — 3) Sternschnuppen, S. 352.

Digitized by Google

Drittes Stück.

Seite

I. Ueber die Definition des Tones; von A. Seebeck. . . . 353

II. Ueber die Erzeugung von Tönen durch getrennte Eindrücke mit Beziehung auf die Definition des Tones; von Demselben. 368

III. Einige Bemerkungen über die vom Dr. Liskovius veröffentlichten Resultate seiner „Untersuchungen über den Einfluſs der verschiedenen Weite der Labialpfeifen auf ihre Tonhöhe"; von Müller. 380

IV. Galvanische Einzelheiten; von G. S. Ohm. 389

V. Ueber die Eigenthümlichkeit der chemischen und volta'schen Rolle, welche das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure und das zweite Sauerstoffatom der Superoxyde des Mangans und des Bleis spielen; von C. F. Schönbein. 406

VI. Bemerkungen zu einem Aufsatz des Hrn. Beetz über die Passivität des Eisens; von Martens. 412

VII. Volta'sche Zersetzung von Wasserdampf. 414

VIII. Ueber die Volta'sche Polarisation des Eisens; von W. Beetz. 415

IX. Verhalten des Kupfers als positiven Pols einer Volta'schen Batterie. 424

X. Ueber die Umwandlung des Rohrzuckers in Milchsäure; von H. v. Blücher. 425

XI. Verhalten geschmolzener Drähte im Strome einer Volta'schen Batterie. 430

XII. Ueber die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen, und über die Zusammensetzung der daraus hervorgehenden Producte; von Koene. (Schluſs.) 431

XIII. Aufzählung der Hauptfolgerungen, zu welchen die Entdeckung des schwefelsauren Stickstoffoxyds Anlaſs gegeben, nebst einer experimentellen Beweisführung vom Nicht-Daseyn dieses Salzes; von Demselben. 455

XIV. Yttro-Titanit, eine neue Mineralspecies; von Th. Scheerer. 459

XV. Untersuchung über die Intensität des beim Davy'schen Versuche von der Kohle ausgesandten Lichts; von den HH. Fizeau und Foucault. 463

XVI. Ueber das Kupferhydrür; von A. Wurtz 476

Digitized by Google

Viertes Stück.

Seite

I. Ueber die Wärme-Erregung in einem verzweigten Schliefsungsbogen der elektrischen Batterie; von P. Riefs. 481

II. Ueber elektrische Abbildungen und Thermographien; von E. Knorr. (Dritter Artikel.) 506

III. Ozon ist nicht salpetrichte Säure; von C. F. Schönbein. 520

IV. Tönen beim Elektromagnetisiren. 530

V. Ueber das Gesetz der Absorption des Lichtes durch Jod- und Bromdämpfe; von A. Erman. 531

VI. Nachträgliche Bemerkungen über einige Verbindungen des Wismuths; von W. Heintz. 559

VII. Ueber das Terpentinölhydrat; von C. Rammelsberg. . . 570

VIII. Ueber das in den Nadeln von Pinus silvestris enthaltene ätherische Oel; von R. Hagen. 574

IX. Ueber einige im Kreise der Kohlenzink-Kette beobachteten Lichterscheinungen; von W. Th. Casselmann. 576

X. Ueber die Dichte des Essigsäuredampfs bei verschiedenen Temperaturen; von A. Cahours. 593

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — O. v. Feilitzsch, Fig. 1, S. 9; Fig. 2, S. 10; Fig. 3, S. 17; Fig. 4, S. 18; Fig. 5, 6, 7 und 8, S. 26; Fig. 9 und 10, S. 27; Fig. 11, S. 216 und 221; Fig. 12, S. 224; Fig. 13, S. 229; Fig. 14, 15 und 16, S. 230; Fig. 17 und 18, S. 234; Fig. 19, S. 237.

Taf. II. — Haidinger, Fig. 1 und 2, S. 30; Fig. 3, S. 31; Fig. 4, S. 31; Fig. 5, S. 31; Fig. 6, S. 32; Fig. 7, S. 32; Fig. 8, S. 33; Fig. 9, S. 34; Fig. 10, S. 34; Fig. 11, 12, 13 und 14, S. 35; Fig. 15, S. 37; Fig. 16 und 17, S. 38; Fig. 18 und 19, S. 147; Fig. 20 bis 23, S. 148; Fig. 24 und 25, S. 150; Fig. 26, S. 151; Fig. 27, S. 153; Fig. 28, 29 und 30, S. 154; Fig. 31, S. 155.

Digitized by Google

1844. ANNALEN No. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXIII.

I. *Ueber den Ausfluſs der Flüssigkeiten aus Oeffnungen in dünner Wand, und aus kurzen Ansatzröhren;*

von Dr. O. v. Feilitzsch.

A. Ueber den Ausfluſs aus Oeffnungen in dünner Wand.

1.

Die Grundlage für jede hydraulische Theorie ist die Betrachtung der Bewegung des Wassers durch Oeffnungen in dünner Wand und durch Röhren verschiedener Gestalt. Aber was soll man von einer Theorie erwarten, wenn die Prämissen noch aller theoretischen Begründung derart ermangeln, wie folgende kurze Uebersicht der Bestrebungen in diesem Gebiete darthun wird.

Die Ausfluſsgeschwindigkeit des Wassers durch Oeffnung in dünner Wand wurde, einiger ausgesprochenen Vermuthungen nicht zu gedenken, bekanntlich zuerst von Torricelli durch die Formel

$$v = \sqrt{2gh}$$

bestimmt, wo g die Geschwindigkeit eines Körpers bedeutet, welcher eine Secunde frei gefallen ist, und h die Höhe der Oberfläche des Wassers über dem Mittelpunkt der Oeffnung. Die Genauigkeit dieser Formel variirt bis auf 0,5, je nach der Niveauhöhe, der Gestalt und Gröfse der Ausfluſsöffnung, und der Gestalt des Bodens, in welchem diese Oeffnung angebracht ist. — Newton [1]) spricht zuerst von der Zusammenziehung, welche der Wasserstrahl in einiger Entfernung von der Oeffnung erleidet, und erklärt dieses Phänomen dadurch,

1) *Principia Math. phil. nat. Lib. II Sect. VII prop.* 36 *probl.* 8.

Digitized by Google

dafs er annimmt, die Wassertheilchen bewegen sich vor dem Ausflufs nach dem Mittelpunkt der Oeffnung. Seine Theorie führt ihn auf die Aenderung der vorigen Formel in:

$$v = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{2gh} = 0{,}7 \sqrt{2gh}.$$

Aus seiner Theorie geht ferner hervor, dafs der Druck der Flüssigkeit auf den Boden des Gefäfses sogleich aufhört, sobald der Ausflufs beginnt. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung wies Samuel Vince [1]) durch mehrfache Versuche nach, ist jedoch auch ohne dieselben augenscheinlich.

Die Versuche der beiden Michelotti [2]) zeigen schon, dafs der Querschnitt des zusammengezogenen Strahles bei gleicher Oeffnung geringer wird, sobald die Druckhöhe sich vermehrt, und dafs die Form der Oeffnung Einflufs hat, indem sie für quadratische Oeffnungen den Contractionscoëfficienten 0,607925 und für kreisrunde 0,61300 erhalten.

Die ersten durchgeführten Theorien über die Bewegung der Flüssigkeiten geben Daniel Bernoulli [3]) und d'Alembert [4]). Ersterer betrachtet blofs die Flüssigkeit als Masse, und geht nicht specieller auf die Theorie der Zusammenziehung des Strahles ein. D'Alembert nimmt an [5]), dafs sich die Flüssigkeitstheilchen in

1) *Phil. Transact.* 1795, *p.* 24—45, und 1798, *p.* 1—14. — Auszug in Gren's und Gilbert's Ann. 1799, Bd. II S. 401.

2) Franz Dan. Michelotti's hydraulische Versuche, nebst einem Anhange, welcher die Versuche von Joh. Terese Michelotti enthält. Uebersetzt von Zimmermann, mit Anm. von Eytelwein. Berlin 1808. 4°. S. 236 ff. und 241.

3) *Hydrodynamica. Argenti* 1738. 4. *p.* 42.

4) *Traité de l'equilibre et du mouvement des fluides.* 1744. 4°. — *Essais sur la résistance des fluides.* 1752. 4°. — *Opuscules mathématiques, T. VI,* 1773, *et T. VIII,* 1780. 4°.

5) *Opusc. math. VIII, p.* 63—73.

Digitized by Google

concentrischen Kanälen bewegen, welche sich nach der Oeffnung hin immer mehr zusammenziehen, läfst aber das Integral, welches von der Gestalt dieser Kanäle abhängt, unentwickelt. Dieselbe Idee fafsten Borda [1]) und la Grange [2]) auf, waren aber eben so wenig glücklich in der Darstellung jenes Integrals. Borda beweist (§. 6.) nach dem Princip der Reaction für den speciellen Fall, wo eine cylindrische Röhre mit scharfen Kanten in das Innere des Gefäfses ragt und der Wasserstrahl den Wänden der Röhre nicht folgt, dafs der Contractionscoëfficient $= \frac{1}{2}$ gesetzt werden müsse.

Du Buat [3]) erklärt sehr richtig, wie alle Wassertheilchen in schiefer Richtung gegen die Ausflufsöffnung strömen, aufser denen im mittelsten Faden, und dafs nur dieser mit einer Geschwindigkeit $= \sqrt{2gh}$, die andern mit geringerer die Oeffnung verlassen müssen; er wendet aber den Calcul nicht auf diesen Fall an. Eine empirische Formel für die Ausflufsgeschwindigkeit findet sich in §. 240 des ersten Theiles, von der jedoch Gerstner [4]) sagt, dafs sie für keinen seiner Versuche passe.

Sehr schätzenswerthe Versuche geben Venturi [5]) und Hachette [6]) über die Gestalt des ausfliefsenden

1) *Mémoire sur l'écoulement des fluides par les orifices des vases, par* Chev. Borda. *Histoire de l'Acad. des sc.* 1766. *Paris* 1769. *p.* 579 *sq.*

2) *Acad. de Turin* 1762.

3) *Principes d'hydraulique, par* M. le Chev. du Buat. *Nouv. ed. Paris* 1786. 2. *Vol.* 8°. *Vol. I S. I* §. 5.

4) Versuche über die Flüssigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen; von Ph. Gerstner. Gilb. Ann. (1800), Bd. V S. 160.

5) *Sur le principe de la communication laterale du mouvement dans les fluides, par* J. B. Venturi. *Paris an VI* (1797). 8°. *Addition.*

6) ... *Relatif à l'ecoulem. des fluides etc., par* Hachette. *Ann. de chimie et physique, I* (1816) *p.* 202, *et III* (1816) *p.* 78.

Digitized by Google

Strahles. Ersterer ändert die Richtung der Theilchen nahe der Oeffnung innerhalb des Gefäfses durch einen daselbst angebrachten Kegel, und findet entsprechende Aenderungen in der Gestalt des Strahles. Letzterer zeigt durch seine umsichtigen Versuche, dafs das Verhältnifs der Druckhöhe zum Durchmesser der Oeffnung, die Form der letzteren und die Gestalt des Bodens, in welchem sie angebracht ist, so wie die Natur der Flüssigkeit und das umgebende Mittel von grofsem Einflufs sind.

Euler und Brandes [1]) geben eine Formel für die verminderte Ausflufsgeschwindigkeit durch Oeffnungen in dünner Wand, indem sie annehmen, dafs in der Nähe der Oeffnung nicht die ganzen parallelen Schichten sich bewegen, sondern die »bewegte« Wassermasse nach der Oeffnung hin sich zusammenziehe und die in den Ecken sich befindende Flüssigkeit in Ruhe bleibe. Nach Kastner nennen sie diese hypothetische Gestalt der bewegten Wassermasse *Strudel*. Dagegen hatten aber schon Bernoulli [2]) und Abbé Bossut [3]) durch directe Versuche gezeigt, dafs kein Theil der Wassermasse in einem Gefäfse in Ruhe bleibe, sondern dafs von allen Orten her eine Bewegung nach der Ausflufsöffnung wahrnehmbar sey.

In der Neuzeit hat F. Savart in Bezug auf Akustik den ausfliefsenden Strahl experimentell betrachtet, worauf ich später zurückkommen werde. Die neusten bedeutenden rein hydraulischen Versuche sind von Poncelet und Lesbros mit moderner Genauigkeit angestellt worden.

1) Die Gesetze des Gleichgewichts und der Bewegung flüssiger Körper von L. Euler, mit Anmerkungen und Zusätzen von Brandes Leipzig 1806. 8°. 2 Bände, 2r Th. 2e Abth. 2r Abschn §. 296

2) *Hydrodyn. Sect.* 4, §. 3.

3) *Traité theorique et experimental d'Hydrodynamique, par* Cl Bossut. *Nouv. ed. Paris an IV* (1795). 2 *T.* 8°. *T. II Chap. I*

Digitized by Google

Dasselbe ist zu sagen von den Versuchen des Hrn. Prof. Weisbach [1]), welche zum Zweck haben, die verschiedene Contraction des Strahles zu finden, je nachdem das Gefäfs oder die Ansatzröhre oder die Oeffnung in dünner Wand sich ändert, oder die Flüssigkeit sich in eine gleichartige Flüssigkeit ergiefst. Unvollkommene Contraction nennt der Hr. Verf. denjenigen Minderausfluss nach der torricellischen Formel, welcher sich ergiebt, wenn das Verhältnifs der Querschnitte des Gefäfses zu dem der Oeffnung ein endliches ist, und vollkommene Contraction, wenn dieses Verhältnifs ein unendliches wird. Aus den Versuchen sind empirische Formeln entwickelt, und dieselben darstellenden Curven mit solchen zusammengestellt, welche willkührlichen Functionen entsprechen.

Von den neusten theoretischen Ansichten sind mir die des Hrn. Prof. Buff und des Hrn. Major Bayer bekannt geworden. Hr. Prof. Buff [2]) erklärt die Zusammenziehung für horizontale Oeffnungen in dünner Wand dadurch, dafs der dieser Oeffnung entsprechende und über derselben stehende verticale Wassercylinder von der Höhe des Niveaus über dem Boden, wegen der stetig von oben nach unten zunehmenden Geschwindigkeit der einzelnen Schichten, sich zusammenziehen müsse, wenn er nicht discontinuirlich werden wolle; dafs sich also durch die ganze Höhe der Flüssigkeit ein von oben nach unten convergirender abgestumpfter Kegel abtheile, dessen unterste Schicht mit der Geschwindigkeit $\sqrt{2gh}$ ausfliefse, und deshalb einen proportional dieser

1) Versuche über die unvollkommene Contraction des Wassers beim Ausfluss desselben aus Röhren und Gefäfsen, angestellt von J. Weisbach. Leipzig 1843. 4°.

2) Ueber das Phänomen der Contraction bei der Bewegung flüssiger Körper durch enge Oeffnungen der Gefäfse, von H. Buff. Poggendorff's Annalen (1839), Bd. XXXXVI S. 227.

Digitized by Google

Gröfse kleineren Flächeninhalt als die Oeffnung habe. Der noch übrige Theil der Ausflufsöffnung werde von bewegten Theilchen erfüllt, welche ihre Bewegung in immer geringerer Höhe beginnen, und somit eine immer geringere Geschwindigkeit haben, je näher sie der Peripherie der Mündung ausströmen, bis an die Peripherie selbst die Geschwindigkeit $=0$ sey. Die auf diese Weise berechnete Ausflufsmasse M beträgt für jede Oeffnung f und jede Niveaufläche h:

$$M=0{,}74 f\sqrt{2gh},$$

und sonach würde die mittlere Geschwindigkeit seyn:

$$v=0{,}74\sqrt{2gh}.$$

Hiernach gestehe ich, durchaus nicht einsehen zu können, wie sich diese Anschauung auf verticale Oeffnungen in verticalen Wänden übertragen würde. Ferner geht aus dieser Formel durchaus nicht hervor, dafs mit der Aenderung der Druckhöhe gegen dieselbe Oeffnung ein anderer Contractionscoëfficient entstehen würde, was unzweideutig aus den zahlreichen Versuchen, welche vorliegen, und selbst aus denen des Hrn. Verf. hervorgeht. Eben so geht aus dieser Anschauungsweise keine Aenderung des Contractionscoëfficienten hervor, wenn die Gestalt des Bodens eine andere wird, was u. A. Chev. Borda und Hachette in den oben angeführten Abhandlungen auf's Bestimmteste aussprechen. Endlich scheint mir diese Anschauung in directem Widerspruch zu stehen mit den oben angeführten Versuchen von D. Bernoulli und Abbé Bossut über die Bewegung der Theilchen innerhalb des Gefäfses.

Die Arbeiten des Hrn. Major Bayer über diesen Gegenstand sind mir nur aus einer Notiz [1]) und durch gütige persönliche Mittheilung bekannt geworden. Hr. Verf. nimmt, wenn ich recht verstanden habe, an, dafs sich alle Flüssigkeitstheilchen nach dem Mittelpunkt der Oeffnung mit einer Geschwindigkeit bewegen, welche um-

1) *Comptes rendus, XVIII, p.* 85. 1844.

Digitized by Google

gekehrt proportional dem Quadrate der Entfernungen von derselben, und dafs sie, angekommen in der Kugelfläche, welche die (kreisförmige) Ausflufsöffnung zum gröfsten Kreise hat, die daselbst erhaltene lebendige Kraft in zwei Theile zerlegen, von denen der eine, auf der Richtung der Axe senkrechte, verloren geht und nur die Contraction bewirkt, der andere, jener Richtung parallele, die Ausflufsgeschwindigkeit dieses Theilchens bedingt. Eine am angeführten Orte aufgestellte Formel für rectanguläre verticale Oeffnungen ist nicht entwikkelt. Die Berechnung von sechs Versuchen der HH. Poncelet und Lesbros weicht nur in der vierten (etwa dritten) Decimalstelle ab.

Dennoch scheint mir die Annahme, dafs die Theilchen sich in gerader Richtung nach dem Mittelpunkt der Oeffnung bewegen sollen, nicht aus der Natur hervorzugehen. — In der Formel scheint die Adhäsion nicht berücksichtigt zu seyn, und so wäre es möglich, dafs die durch dieselbe bedingten Ungenauigkeiten durch der Ausflufsgeschwindigkeit günstigere Annahmen zufällig verdeckt wären. Nach diesen Annahmen würde für nach zwei Dimensionen unendlich weite Flüssigkeit, für eine Höhe derselben über dem Mittelpunkt $=h$ und für den Halbmesser der kreisförmigen Ausflufsöffnung $=a$: die Druckhöhe für die Geschwindigkeit irgend eines aus der Oeffnung in einer Entfernung $=x$ vom Mittelpunkte derselben austretenden Theilchens, $=y=h \sin \varphi$ seyn, als φ die Richtung der Bewegung des Theilchens gegen den Horizont ist. Es wäre aber $\sin \varphi = \sqrt{\frac{a^2-x^2}{a^2}}$, folglich:

$$y = \frac{h}{a}\sqrt{a^2-x^2}.$$

Die Ausflufsmasse dM aus einem unendlich dünnen Ring vom Halbmesser $=x$ und von der Breite $=dx$, also vom Flächeninhalte $=2\pi x dx$ wäre sonach:

Digitized by Google

$$dM = 2\pi x\,dx\sqrt{gy}$$
$$= 2\pi x\,dx\sqrt{2g\frac{h}{a}\sqrt{a^2-x^2}}$$

und sonach:

$$M = 2\pi\sqrt{2g\frac{h}{a}}\int_0^a x\,dx\,(a^2-x^2)^{\frac{1}{4}}$$
$$= \tfrac{4}{5}\pi a^2\sqrt{2gh} = 0{,}8\,\pi a^2\sqrt{2gh}$$

Die theoretischen Untersuchungen von Bidone [1]) und Navier [2]) sind mir nicht zugänglich geworden. Von letztern ist mir nur eine Notiz bekannt (aus Dove und Moser Repertorium der Physik, I, S. 122), wonach Navier den Contractionscoëfficienten $\frac{2}{\pi} = 0{,}637$ berechnet.

2.

Wenn nun auch manche der angegebenen Formeln höchst genau mit den Versuchen stimmen, so sind doch alle die mir so bekannt gewordenen Theorien nur auf *Annahmen* gegründet, und sonach über die Bewegung der einzelnen Wassertheilchen nichts theoretisch festgestellt. In dem Folgenden werde ich versuchen, für allgemeine Fälle diese Bewegung der einzelnen Theilchen aus bekannten Eigenschaften des Tropfbarflüssigen zu entwickeln und vielleicht dem Ziele um einen Schritt näher kommen.

Ueber die Adhäsion und Reibung (?) der Flüssigkeitstheilchen an einander und an den Wänden des Gefäfses ist noch so wenig ausgemacht, dafs Inrechnungziehen derselben nur auf unbegründete Formeln führen würde. Wenn es in der Folge Zeit und Verhältnisse erlauben, werde ich diesen noch so unentwickelten Theil der Physik aus einem Gesichtspunkte experimentell zu

1) Turiner Memoiren (?).

2) *Leçons lithographiées de l'école des ponts et chaussées.* 1829.

Digitized by Google

betrachten suchen, welchen jüngst Hr. E. Waidele [1]) in andern Beziehungen aufstellte.

Der Einfluſs der elastischen Compressibilität der Flüssigkeiten bei ihren Bewegungen kann nur höchst unbedeutend seyn, daher diese Eigenschaft, wie vorige, unberücksichtigt bleiben möge.

Es wäre also noch übrig, die Flüssigkeit als einen *schweren incompressibeln Körper* zu betrachten, *dessen Theilchen sowohl vereinzelt als auch unter einander vollkommen beweglich sind.*

Denken wir uns nun unter $ABCD$ (Fig. 1 Taf. I) eine verticale Ebene in einer so definirten, nach zwei Richtungen unbegränzten Flüssigkeitsschicht, welche in AB durch den horizontalen Boden und in CD durch die Niveauebene begränzt wird, so wird jedes Theilchen M in dieser Ebene in Ruhe bleiben, so lange keine andere Kraft als die der Schwere darauf einwirkt, denn es wird nach allen Seiten gleichmäſsig mit einer Kraft gedrückt, welche dem verticalen Abstande dieses Theilchens, $MN=h-y$, von der Niveauebene proportional ist; wo wir mit h den Abstand NP des Bodens vom Niveau und mit y den Abstand MP des Flüssigkeitstheilchens von dem ersteren bezeichnen. Wird plötzlich aus dem Boden ein Theil $F'F$ weggenommen, so werden alle Theilchen der Kraft der Schwere zu folgen streben, und durch die ganze Flüssigkeitsmasse wird eine Bewegung eintreten. Das Theilchen M, vorher nach allen Seiten gleichmäſsig gedrückt mit einer Kraft, deren Maafs $h-y$, erfährt jetzt nach der Richtung $F'MF$ keinen Druck mehr, es werden sich also alle Drucke gegenseitig aufheben, auſser denen der Flüssigkeitsmasse HMh; das Theilchen wird sich also mit der Kraft $h-y$ nach der HMh entgegengesetzten Mittelrichtung bewegen, so daſs Winkel $FMt=F'Mt$. Hat sich das Theil-

1) Versuche und Beobachtungen über Prof. Moser's unsichtbares Licht, von E. Waidele. Poggendorff's Ann. Bd. LIX (1843) S. 255.

Digitized by Google

chen in dieser Richtung von M etwas fortbewegt, vielleicht bis M', so wird die Richtung $M't'$, nach welcher es sich bewegt, abermals und aus demselben Grunde wie so eben den Winkel $F'M'F$ halbiren u. s. w. Das Theilchen wird also eine Curve beschreiben, die so beschaffen ist, dafs je zwei Grade von zwei festen Punkten F' und F an die Tangente derselben in Berührungspunkte gezogen, mit dieser jederzeit gleiche Winkel bilden — d. h. die Theilchen werden sich in »*Hyperbeln*« bewegen, deren Ebene eine senkrechte ist, und durch den Mittelpunkt O der Oeffnung und den Punkt des zu betrachtenden Theilchens M gelegt ist, und deren Brennpunkte in den Durchschnittspunkten jener Ebene mit dem Rande der Oeffnung liegen.

In der Ebene der Oeffnung angekommen, hören alle Drucke von den zur Seite liegenden Theilchen auf, und das betrachtete wird sich, wie leicht ersichtlich ist, in der Tangente dieser Curve und zufolge der erlangten Geschwindigkeit nach den gewöhnlichen Gesetzen des Falles weiter bewegen. Da nun diese Tangente am Scheitelpunkt der Hyperbel gezogen ist, wird das Theilchen *nicht* in schiefer Richtung, sondern senkrecht auf die Ebene der Oeffnung ausfliefsen.

3.

Sey nun MS, Fig. 2 Taf. I, ein solcher Hyperbelarm, welchen ein Theilchen M vom Beginn seiner Bewegung an der Oberfläche der Flüssigkeit CDM, bis zum Ausfluſs aus $F'F$ beschriebe, und sey die Tangente an dieser Hyperbel im Punkte des Beginnens der Bewegung MT: so ist leicht einzusehen, dafs wenn das Theilchen frei auf der schiefen Linie MT fiele, es in T eine Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2gh}$$

nach der Richtung MT hin erlangt haben würde. Diese Geschwindigkeit resultirt aus den unendlich vielen, in der Zeit auf einander folgenden Impulsen, welche das Theil-

Digitized by Google

chen während des Falles von der Schwerkraft erhält. Werden ihm aber diese Impulse gleichzeitig durch eben so viele gleichartige Theilchen mitgetheilt, so wird der Effect derselben bleiben, und es wird somit in Bezug auf die in $F'F$ austretenden Theilchen gleichgültig seyn, einen wie grofsen Weg sie vor der Oeffnung zurückgelegt haben [1]). Das Maafs der Kraft, mit welcher das Theilchen in T nach der Richtung der Linie MT austritt, ist also h. In T trifft das Theilchen auf andere senkrecht ausfliefsende; es wird also diese Kraft sich zerlegen in eine senkrecht auf die Richtung der Axe des ausfliefsenden Strahles $= h \cos \varphi$ (wenn Winkel $MTF = \varphi$), welche für die Geschwindigkeit verloren geht, und in eine andere parallel dieser Richtung, welche die Ausflufsgeschwindigkeit bedingt, $= h \sin \varphi = \frac{h\,MP}{MT} = \frac{h^2}{MT}$.

Für diese letzte Kraft, $h \sin \varphi$, ist es einerlei, ob die erstere, $h \cos \varphi$, mit einem Male in T verloren gehe oder nach und nach auf dem ganzen Wege MS, welchen das Theilchen eigentlich beschreibt, und sonach wird es in S mit einer Kraft auszufliefsen genöthigt, welche

$$= h \sin \varphi = \frac{h^2}{MT},$$

die Ausflufsgeschwindigkeit in S wird also seyn:

$$v = \sqrt{2g \frac{h^2}{MT}}.$$

Nehmen wir der Einfachheit wegen die Ausflufsöffnung

1) Nur die erste Schicht, diejenige nämlich, welche beim Oeffnen des Bodens gerade in der Ebene der Oeffnung befindlich ist, wird senkrecht mit einer Geschwindigkeit $\sqrt{2gh}$ ausfliefsen, da für jedes ihrer Theilchen der Winkel $F'MF = 2$ Rechten, mithin die durch diesen bestimmte Mittelrichtung die senkrechte ist. Aus Bernoulli's Theorie geht hervor, dafs das Maximum der Geschwindigkeit nach unendlich kleiner Zeit eintrete. (Vergleiche *Hydrodyn. Sect. IV* §. 15 ff.)

Digitized by Google

kreisförmig an für den Mittelpunkt O, so wird die Ausflufsmasse für den Kreisring, welcher $OS=x$ zum Radius und dx zur unendlich geringen Breite hat, dessen Flächeninhalt also $2\pi x dx$ ist, für die Zeiteinheit (welche hier wegen g die Secunde ist) seyn:

$$dM=2\pi x dx\sqrt{2g\frac{h^2}{MT}} \quad \ldots\ldots (1)$$

In dieser Gleichung bleibt noch übrig MT als $f(x, h, a)$, wo $a=OF=$ dem Radius der kreisförmigen Ausflufsöffnung ist, zu bestimmen. Zu dem Ende sey die Gleichung der Hyperbel für den Mittelpunkt als Coordinatenanfangspunkt allgemein:

$$A^2\eta^2-B^2\xi^2=-A^2B^2,$$

wo für unsern Fall, wegen $OS=x$ und $OF=a=$ der Excentricität:

$$A^2=x^2\ ;\ B^2=a^2-x^2 \quad \ldots\ldots (2)$$

Die Gleichung einer Tangente an einer Curve in einem Punkte, dessen Coordinaten ξ_i und η_i, ist allgemein:

$$\eta-\eta_i=\frac{d\eta_i}{d\xi_i}(\xi-\xi_i) \quad \ldots\ldots (3)$$

also wird die Gleichung der Tangente an der Hyperbel erhalten, wenn wir aus deren Differentialgleichung,

$$A^2\eta_i d\eta_i-B^2\xi_i d\xi_i=0,$$

den Werth von $\frac{d\eta_i}{d\xi_i}$ substituiren. Sie ist:

$$\eta-\eta_i=\frac{B^2\xi_i}{A^2\eta_i}(\xi-\xi_i)$$

und wegen Gleichung (1):

$$A^2\eta\eta_i-B^2\xi\xi_i=-A^2B^2 \quad \ldots\ldots (4)$$

Für $\eta=0$ erhalten wir $\xi=OT$ und zwar:

$$OT=\frac{A^2}{\xi_i} \quad \ldots\ldots (5)$$

Sonach ist die Länge der Tangente an der Hyperbel zwischen dem Berührungspunkte und der Abscissenaxe:

$$MT^2=(\xi_i-OT)^2+\eta_i^2$$
$$=\frac{(\xi_i^2-A^2)^2}{\xi_i^2}+\eta_i^2$$

Digitized by Google

und wegen Gleichung (1):

$$=\eta_i^2\left\{\frac{A^2\eta_i^2+B^2(\eta_i^2+B^2)}{B^2(\eta_i^2+B^2)}\right\}.$$

In unserem Falle ist $\eta_i=h$; setzen wir dieses und die Werthe von A^2 und B^2 aus Gleichung (2) ein, so ergiebt sich:

$$\frac{MT^2}{h^2}=\frac{h^2x^2+(a^2-x^2)(h^2+a^2-x^2)}{(a^2-x^2)(h^2+a^2-x^2)}$$

$$\frac{h}{MT}=\sqrt{\frac{(a^2-x^2)(h^2+a^2-x^2)}{h^2a^2+(a^2-x^2)^2}} \quad \ldots (6)$$

Dieses in Gleichung (1) eingesetzt, giebt die Gleichung für das Differential der Ausflufsmenge:

$$dM=2\pi x\,dx\sqrt{2gh}\sqrt[4]{\frac{(a^2-x^2)(h^2+a^2-x^2)}{h^2a^2+(a^2-x^2)^2}} \quad \ldots (A)$$

und durch Integration von $x=0$ bis $x=a$ erhält man die Gesammtausflufsmasse aus der kreisförmigen horizontalen Oeffnung im ebenen Boden einer nach zwei Richtungen als unbegränzt gedachten Wassermasse:

$$M=2\pi\sqrt{2gh}\int_0^a x\,dx\sqrt[4]{\frac{(a^2-x^2)(h^2+a^2-x^2)}{h^2a^2+(a^2-x^2)^2}} \quad . (B)$$

oder für $x=au$; $dx=a\,du$:

$$M=\pi a^2\sqrt{2gh}\int_0^1 d(u^2)\sqrt[4]{\frac{(1-u^2)(h^2-a^2)(1-u^2)}{h^2+a^2(1-u^2)^2}} \quad (C)$$

Wir erhalten so die torricellische Formel multiplicirt mit einem Integral, dessen Werth den jedesmaligen Contractionscoëfficienten giebt, welcher als Function von a und h zu berechnen ist.

Einer allgemeinen Auflösung ist dieses Integral nicht fähig. Nach dem Princip der mechanischen Quadratur für fünf Zwischenglieder aufgelöst, giebt es:

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned}\int_0^1 d(u^2)\sqrt[4]{\frac{(1-u^2)(h^2+a^2(1-u^2))}{h^2+a^2(1-u^2)^2}}&\\ =0{,}28444444\sqrt[4]{\frac{0{,}5(h^2+a^2.0{,}5)}{h^2+a^2.0{,}25}}&\\ +0{,}11846344\left\{\sqrt[4]{\frac{0{,}95308992(h^2+a^2.0{,}95308992)}{h^2+a^2(0{,}95308992)^2}}\right.&\\ \left.+\sqrt[4]{\frac{0{,}04691008(h^2+a^2.0{,}04691008)}{h^2+a^2(0{,}04691008)^2}}\right\}&\\ +0{,}23931434\left\{\sqrt[4]{\frac{0{,}76923466(h^2+a^2.0{,}76923466)}{h^2+a^2(0{,}76923466)^2}}\right.&\\ \left.+\sqrt[4]{\frac{0{,}23076534(h^2+a^2.0{,}23076534)}{h^2+a^2(0{,}23076534)^2}}\right\}&\end{aligned}\right\}(D)$$

Zusätze.

4.

Discussion der Formel. Nennen wir allgemein den constanten Coëfficienten unter jedem Wurzelzeichen c, so erhält die Function unter demselben die Gestalt:

$$c\,\frac{h^2+a^2c}{h^2+a^2c^2};$$

dieses in eine Reihe verwandelt, giebt:

$$c\left\{1+\frac{a^2c^2}{h^2}(1-c)-\frac{a^4c^3}{h^4}(1-c)+\frac{a^6c^5}{h^6}-(1-c)-\ldots.\right\}$$

Hieraus wird ersichtlich, dafs, je gröfser das Verhältnifs von $\frac{a^2}{h^2}$, desto gröfser auch der Coëfficient der Ausflufsmasse sey, aber immer <1 bleibe.

Für ein unendlich grofses h reducirt sich der Ausflufscoëfficient auf eine Gröfse, für welche nur c unter dem jedesmaligen Wurzelzeichen stehen bleibt, oder das obige Integral (D) auf $\int_0^1 d(u^2)\sqrt[4]{1-u^2}=1$, d. h. für unendlich grofse Druckhöhe gegen den Durchmesser der

Digitized by Google

Oeffnung, ist die Ausflufsmasse die, welche die torricellische Formel ergiebt.

5.

Störungen. Es fragt sich, ob unter den angegebenen Bedingungen die einzelnen Theilchen der Flüssigkeitsmasse in ihrer Bewegung sich nicht gegenseitig stören, und folgende Betrachtungen werden diese Frage mit »nein« beantworten. Jedes Theilchen *M* bewegt sich auf der Linie *MS* dergestalt, dafs diejenige Kraft, welche es bei jeder Richtungsänderung verliert, gerade durch das im entsprechenden Hyperbelarm sich bewegende Theilchen wieder aufgehoben wird. Es wird also wohl eine Spannung in der Flüssigkeit vorhanden seyn (die Theilchen werden »hydrostatischen« Druck ausüben), aber sie werden sich dadurch in ihrer Bewegung nicht stören. — Da ferner die Geschwindigkeit des Theilchens sich umgekehrt verhält, wie das Quadrat seiner Entfernung von der Oeffnung, und die Flächen der gleichen Geschwindigkeit aller Theilchen, wie leicht zu sehen ist, sich direct verhalten, wie das Quadrat dieser Entfernungen, so werden auch die seitlichen Theilchen sich nicht stören, sondern sich gerade in dem Verhältnifs nähern, als ihre Geschwindigkeiten bedeutender werden.

6.

Adhäsion (*Reibung*). Wohl aber werden die Störungen, welche die Adhäsion bewirkt, sehr bedeutend seyn. Die Wichtigkeit derselben wird man einigermafsen ermessen, wenn man Prof. Gerstner's [1]) »Versuche über die Flüssigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen« in dieser Beziehung betrachtet. Er fand z. B. die Geschwindigkeit des Wassers = 48,7 Par. Zoll in einer Glasröhre von 1,5 Par. Linie Durchmesser und 7,9 Zoll Länge, und bei einer Druckhöhe von 10,7 Zoll,

1) Gilbert's Annalen, Bd. V (1800) S. 160, und: Neue Abhandlungen der Königl böhmischen Gesellschaft d. WW., III, Prag 1798; physikalisch-mathematischer Theil, S. 141 bis 160.

Digitized by Google

wenn das Wasser eine Temperatur von $+40^{\circ}$ R. hatte, und $=44$ Zoll bei einer Temperatur von $+4^{\circ}$.

Ferner ist die Ausflufsgeschwindigkeit für verschiedene Flüssigkeiten (Oel, Wasser, Quecksilber, Alkohol u. s. w. — Versuche von Hachette in den §. 1 angeführten Abhandlungen) verschieden je nach ihrer verschiedenen Klebrigkeit (Adhäsion).

Da das Theilchen M (Fig. 2 Taf. I) den ganzen Weg MS zurückzulegen hat und noch nicht einmal dieselbe Endgeschwindigkeit erlangt, welche das Theilchen N auf dem kürzeren Wege NO bekommt, so wird es sich viel langsamer bewegen als dieses. Allgemein wird ein jedes Theilchen, das dem mittleren Faden näher liegt, sich rascher bewegen, als das zunächst entferntere, es wird also diesem mit einer gewissen Geschwindigkeit voraneilen. Nennen wir diese Geschwindigkeit ψ, so ist die durch die Adhäsion der Bewegung entgegengesetzte Kraft von der Form:

$$f(\psi) = B\psi + B'\psi^2,$$

denn es haben sich in gleicher Zeit proportional der Geschwindigkeit mehr Theilchen loszureifsen ($B\psi$), und dieselben Theilchen müssen sich schneller losreifsen ($B'\psi^2$); wo also B und B' durch Versuche zu bestimmende Coëfficienten sind [1]). — Alle diese durch Adhäsion der nächsten Theilchen entstandenen Verzögerungen addiren sich, und dazu kommt noch die Verzögerung, welche die dem Boden zunächst sich bewegende Schicht durch die Adhäsion an dem ruhenden Boden erleidet.

Eine Formel, wie die vorstehende, in welcher dieses wichtige Moment nicht in Betracht gezogen ist, kann für

1) Vergl. *Sur le mouvement de l'eau, en ayant égard à la contraction etc. et à la résistance etc., par* Eytelwein (*Ann. des mines, Ser. I T. XI* (1825), *p.* 417, oder Abhandlungender Berliner Acad. d. W. 1814 bis 1815, S. 137 und 178. — Coulomb's Adhäsionsversuche. *Mém. l'Inst. sc. math. et phys. T. III. Paris* 1800. *p.* 246 und 305.

Digitized by Google

für die Praxis durchaus nicht anwendbar seyn, und behält daher nur wissenschaftliches Interesse.

7.

Gestalt des Bodens. Inwiefern die Gestalt des Bodens nach unserer Anschauungsweise von Einfluſs seyn kann, ist leicht zu ersehen. Habe z. B. der Boden die Form $ABCDEF$, Fig. 3 Taf. I, und sey $BCDE$ etwa der Durchschnitt eines einspringenden Cylinders (der Fall, für welchen Chev. Borda beweist, daſs der Contractionscoëfficient $=0{,}5$ sey), so wird ein Theilchen M unterhalb des Horizontes von CD bei ruhendem Wasser von allen Seiten einen Druck auszuhalten haben, welcher $=h+y$, wenn $h=HP=$ der Niveauhöhe über dem Horizont der noch geschlossenen Ausflufsöffnung und $PM=y=$ der Entfernung des Theilchens unterhalb dieses Horizontes. Wird CD geöffnet, so erfährt M nach MD hin einen geringeren Druck, als nach den übrigen Richtungen, wird sich also mit einer bestimmten Kraft gegen CD bewegen, deren Maafs einstweilen DM seyn mag, und wird, in D angekommen, mit einer Kraft GD (wenn MGD ein rechter Winkel) der allgemeinen verticalen Bewegung nach der Oeffnung hin entgegenwirken.

Jedoch in welchen Linien sich die Theilchen in diesem und ähnlichen Fällen bewegen, ist mir nicht klar, obschon es einleuchtet, daſs der Druck in dem ganzen Winkel (Kegel) DMC ein anderer geworden ist, und das Theilchen, wegen der festen Wand ED, nur in D ankommen kann.

Im Allgemeinen müssen wir den Begriff des Bodens auf alle diejenigen Theile der von uns angenommenen festen Begränzungen in der einen Dimension ausdehnen, welche auf die Aenderung der Richtung der einzelnen Flüssigkeitstheilchen, auch abgesehen von aller Adhäsion, Einfluſs haben würden. Es gehören dazu vornehmlich die konisch convergirenden Ansatzröhren, so weit ihr

Digitized by Google

kleinster Querschnitt kleiner ist, als der kleinste Querschnitt des Strahles, welcher in §. 9 abgehandelt werden wird.

8.

Verticale Ausflufsöffnungen in ebener Wand. Ungleich einfacher und zwar ganz auf die ursprüngliche Betrachtung zurückzuführen, ist die Bewegung der Flüssigkeitstheilchen, bevor sie aus einer *verticalen* (beispielsweise wiederum kreisförmigen) Oeffnung in ebener Wand ausfliefsen. Betrachten wir wiederum, Fig. 4 Taf. I, die Flüssigkeitsmasse als nach zwei Richtungen hin (nach AB und AC) als unbegränzt. Sey AC das Niveau, AB der Durchschnitt einer ebenen verticalen Wand, FF' die gröfste verticale Gerade der kreisförmigen Ausflufsöffnung, O der Mittelpunkt derselben, $OA=h$ gleich der Niveauhöhe über demselben. Betrachten wir nun zwei Flüssigkeitstheilchen M' und M, von denen das eine gerade so weit unter dem Horizont des Mittelpunktes O der Ausflufsöffnung liegt, als das andere darüber, so wird, wenn $PM=PM'=y$ das eine mit einer Kraft nach der Mittelrichtung des Kegels FMF' bewegt, deren Maafs $h-y$, das andere, mit einer Kraft nach der Mittelrichtung von $FM'F'$ deren Maafs $h+y$. Da nun die Bewegung von M in dem Maafse durch die Schwerkraft befördert wird, als dieselbe die von M' benachtheiligt, so wird das jedesmalige y für beide Theilchen auf dem ganzen Wege gleich bleiben. Und ist das letzte, das y in der Oeffnung selbst gegen h nicht sehr beträchtlich, so wird die halbe Summe der Ausflufsgeschwindigkeit (abgesehen von dem Verlust wegen der schiefen Richtung):

$$\frac{V+V'}{2}=\frac{\sqrt{2g(h+y)}+\sqrt{2g(h-y)}}{2}$$

merklich gleich der Ausflufsgeschwindigkeit für das Mittel aus den Druckhöhen seyn [1]).

1) Der Unterschied beträgt nahezu $-\sqrt{2g}\,\frac{y^2}{8h^{\frac{3}{2}}}$, also eine sehr kleine Gröfse.

Digitized by Google

$= \sqrt{2gh}$.

Der Unterschied wird immer geringer, je kleiner das letzte y in der Ausflufsöffnung wird, und für den mittelsten Faden ergiebt sich, wie sich von selbst versteht, die Ausflufsgeschwindigkeit $= \sqrt{2gh}$.

Da für die horizontal neben einander liegenden Theilchen die Druckhöhe dieselbe bleibt, fällt ihre Betrachtung ohne weiteres mit der ursprünglich in §. 2 und §. 3 gepflogenen zusammen, und wir sind gerechtfertigt, wenn wir auch für verticale Oeffnungen in ebener Wand obige Grundformel B, C, D in §. 3 für die Ausflufsmenge in einer Secunde gelten lassen.

Abweichungen der Fläche, in welcher die Ausflufsöffnung angebracht ist, von der Ebene, sind ganz wie oben zu betrachten.

9.

Vena contracta. Sind nun die Theilchen mit der vor der Oeffnung erlangten Geschwindigkeit ausgetreten, so werden sie, wenn sie nicht an einander adhäriren, mit dieser Geschwindigkeit behaftet den allgemeinen Gesetzen der Schwere folgen. Der Mittelstrahl wird sich mit einer Anfangsgeschwindigkeit $= \sqrt{2gh}$ bewegen, jeder concentrische Hohlcylinder von der Breite dx mit einer geringeren, und der letzte mit einer Anfangsgeschwindigkeit $= 0$. Der Gesammtstrahl wird also, wenn er eine kurze Zeit geflossen hat, die Gestalt eines Cylinders haben, dessen Basis die Ausflufsöffnung ist.

Da aber die Flüssigkeitstheilchen des Strahles *nicht* ohne Adhäsion sind, wird der Strahl ein Phänomen zeigen, welchem man den Namen *Vena contracta* (*veine fluide contractée*, Zusammenziehung des Strahles) beigelegt hat, und welche allein in der gegenseitigen Anziehung der einzelnen Flüssigkeitstheilchen ihren Grund hat. Da nämlich die verschiedenen concentrischen Cylinderschichten des Strahles vom Mittelpunkt nach der Peripherie

Digitized by Google

beim Austritt aus der Oeffnung eine stetig von $\sqrt{2gh}$ bis 0 abnehmende Geschwindigkeit haben, so werden sie, da die Theilchen an einander adhäriren, diese Geschwindigkeitsverschiedenheit möglichst auszugleichen suchen. Wäre diese Ausgleichung bis zu einer gewissen Entfernung vollständig zu Stande gekommen, so würde der Querschnitt der Ausflufsöffnung, multiplicirt mit der mittleren Geschwindigkeit, gleich dem engsten Querschnitt des Strahles multiplicirt mit der gröfsten Geschwindigkeit seyn. Da diese Ausgleichung jedoch nur annäherungsweise stattfinden kann, so wird jenes Verhältnifs auch nur ein angenähertes seyn; und wirklich haben die genausten neueren Messungen herausgestellt, *dafs das Verhältnifs des kleinsten Querschnittes des Strahles zur Oeffnung, nicht das der reellen Ausflufsmenge zu der nach der torricellischen Formel berechneten ist.* Das erstere ist, conform unsern Betrachtungen, stets gröfser gefunden worden als das letztere.

Daraus, dafs man diese Verhältnisse als identisch ansah, da sie wirklich ziemlich nahe kommen (etwa wie 0,660 zu 0,621), sind mannichfaltige Verwirrungen entstanden. In älteren Werken finden sich vielfach Schlüsse, welche auf eines dieser Verhältnisse passen, auf das andere übertragen, und unstreitig ist daraus eine sehr gewöhnliche Ansicht hervorgegangen, zufolge welcher die Zusammenziehung des Strahles durch eine noch aufserhalb des Gefäfses fortdauernde Schwerewirkung der in dem Gefäfse enthaltenen Flüssigkeitsmasse erklärt wird.

Eine geringe Abweichung von der allgemeinen Form des zusammengezogenen Strahles wird sich herausstellen, wenn er aus verticaler oder gegen den Horizont geneigter Oeffnung hervorgeht. Es wird dann jedes Theilchen eine Parabel beschreiben, deren Parameter proportional dem Quadrate seiner Geschwindigkeit ist. Wie wir nun in §. 8 sahen, treten die Theilchen unterhalb des Mittelpunktes der Oeffnung mit gröfserer Geschwindigkeit

Digitized by Google

aus, als die respecitve gleich weit nach oben davon entfernten; während die in horizontaler Richtung gleich weit von dem Mittelpunkt entfernten Theilchen auch mit gleicher Geschwindigkeit austreten. Daraus folgt nothwendig, dafs, nachdem die Geschwindigkeitsdifferenzen sich nahezu ausgeglichen haben (im kleinsten Querschnitt), der horizontale Durchmesser dieses Querschnitts etwas gröfser seyn mufs als der verticale [1]).

Ferner werden die Querschnitte des zusammengezogenen Strahles sehr verschiedene Gestalten annehmen, je nachdem die Oeffnungen verschieden gestaltet sind. Im Allgemeinen werden die Theilchen das Bestreben haben, sich, wie bei der Tropfenbildung, um ein Centrum gleichförmig zu gruppiren. Dieses Bestreben wird sich hier dadurch äufsern, dafs der Strahl, was für eine Form er beim Austritt aus der Oeffnung auch haben mag, der cylindrischen sich zu nähern sucht. Ist die ursprüngliche Form eine prismatische, so werden die Ecken mit der gröfsten lebendigen Kraft nach dem Centralstrahl streben, in der mittleren Entfernung von demselben angekommen, in Folge der erlangten Geschwindigkeit diese Gränze überschreiten, und so ein Ausweichen der Theilchen nach der um 90° entfernten Richtung bewirken. So wird ein Pendeln aller Theilchen um diese mittlere Entfernung vom Centralstrahle im Verlauf des Falles stattfinden, und es wird erklärlich, warum z. B. bei quadratischen Oeffnungen bald die Ecken der Querschnitte des Strahles den Mitten der Seiten der Oeffnung entsprechen und bald wiederum deren Ecken; und warum dieses immer in regelmäfsigen Entfernungen von einander stattfindet, so jedoch, dafs sich die Ecken immer mehr abstumpfen. Versuche darüber finden sich bei Venturi, Hachette und Poncelet und Lesbros [2]).

1) Bossut, *Hydrodynamique*, *T. II p.* 16.

2) In dem oben §. 1 angeführten Werke.

Digitized by Google

10.

Weitere Zusammenziehung des Strahles. Die eben betrachtete Zusammenziehung findet in geringer Entfernung von der Oeffnung statt, welche etwa $1\frac{1}{2}$ Mal so grofs ist, als der Halbmesser derselben (Venturi nimmt 11 : 9 an). Sie ist aber wohl zu unterscheiden von einer andern Zusammenziehung, welche nach den allgemeinen Gesetzen des Falles geschieht.

Hätten nämlich die Theilchen eines cylindrischen, vertical von oben nach unten oder aus horizontaler Oeffnung sich bewegenden Flüssigkeitsstrahles keine Adhäsion zu einander, so würden die einzelnen *horizontalen* Schichten sich trennen, weil die von der Oeffnung entfernteren, wegen des längeren Falles eine gröfsere Geschwindigkeit haben, als die näheren. Nehmen wir (bei diesen Fragen genau genug) an, dafs die Geschwindigkeit in der *Contractio venae* $=\sqrt{2gh}$ sey, und dafs alle Theilchen einer auf die Richtung des Strahles senkrechten Schicht gleiche Geschwindigkeit haben, so wird die Geschwindigkeit einer solchen Schicht, deren Verticalabstand von jener Einschnürung $=x$ ist, ausgedrückt seyn durch:

$$V=\sqrt{2g(x+h)}$$

und es ist ersichtlich, dafs, je gröfser x, desto bedeutender die Geschwindigkeit dieser Schicht ist. Da aber die einzelnen Flüssigkeitstheilchen an einander mehr adhäriren, als im Allgemeinen am umgebenden Mittel, so werden sie so lange als möglich die sich bilden wollenden Zwischenräume ausfüllen, und somit eine immer gröfsere Zusammenziehung des Strahls effectuiren. Doch bleibt den Schichten immer das Bestreben der Trennung, und somit Tropfenbildung, inwohnen; es wird also die Aufsenseite des Strahles kein vollkommenes, nach unten sich verengendes Konoid seyn, sondern es werden sich in ziemlicher Entfernung von der Oeffnung ringförmige Anschwellungen bilden, welche die mifsglückten Versu-

Digitized by Google

che zur Tropfenbildung und immer wieder Zurückführung zu einem continuirlichen Konoid andeuten.

Doch mit gröfserer Zunahme von x nehmen die Querschnitte des Strahles mehr und mehr ab, so dafs doch endlich der Strahl gezwungen wird discontinuirlich zu werden; und zwar werden die Schichten da zerreifsen, wo der Querschnitt des zusammenhängenden Konoids zwischen je zwei Anschwellungen am geringsten ist. Aus jeder sich ablösenden Schicht wird sich ein Tropfen bilden, welcher, immer nach der Kugelgestalt strebend, eine Reihe von Schwankungen zu bestehen hat, während welcher er abwechselnd ein Ellipsoïd bilden wird, dessen Verticalaxe gröfser ist, als die beiden gleichen horizontalen, und abwechselnd ein solches, dessen Verticalaxe kleiner ist. Die auf solche Weise rasch auf einander folgende Tropfenreihe wird dem Auge als ein Continuum erscheinen, doch anders als der in Wahrheit continuirliche Strahl. Dieser wird nämlich durchsichtig seyn, während der erste trübe erscheint. — Ferner wird, wegen der erwähnten elliptoïdischen Aenderungen der aufeinanderfolgenden Tropfen, der trübe Strahltheil Ausbauchungen und Einschnürungen haben, welche, wenn das Abreifsen der Tropfen immer an derselben Stelle geschieht, ganz regelmäfsig aufeinanderfolgen, und deren Länge von einer Einschnürung zur andern wegen $V = \sqrt{2g(h+x)}$ desto gröfser seyn wird, je weiter diese Strahltheile von der Oeffnung des Gefäfses entfernt sind.

Mag aber das Abreifsen der Tropfen immer an derselben Stelle geschehen oder nicht, stets wird die Trennung der Tropfen vom continuirlichen Strahle in der Zeitfolge eine ganz regelmäfsige seyn, da sie schon durch verschiedene isochrone Versuche zur Tropfenbildung im continuirlichen Strahltheile vorbereitet ist. Die Tropfen werden also in ganz regelmäfsigen Intervallen aufeinanderfolgen, wenn auch die Phase ihrer elliptoïdischen eine andere ist. Daraus geht hervor, dafs dieselben ei-

Digitized by Google

nen Ton erzeugen müssen, welcher vernehmbar wird, wenn die Tropfen auf eine elastische Membran (u. drgl.) fallen. Ein so regelmäfsiger Ton wird nun auch seinerseits mittelst dieser Membran und der festen (elastischen) ununterbrochenen Leitung bis zum Gefäfse, dem letzteren regelmäfsige Erzitterungen — Stöfse — mittheilen; diese werden durch das Gefäfs dem continuirlichen Theile des Strahles wiederum mitgetheilt, so dafs auf diese Weise das Losreifsen der Tropfen noch ungleich geordneter geschehen mufs, als ohne solche Tonerregung. Es ist durchaus kein Sprung in der Schlufsfolge, wenn man annimmt, dafs dieses Losreifsen der Tropfen auch immer in derselben Entfernung von der Oeffnung geschieht, und sicher wird es in immer geringerer geschehen, je energischer diese Stöfse, d. h. je kräftiger der Ton ist, welcher sie hervorbringt.

Was eine ausgespannte Membran thut, wird auch ein gleicher Ton in der Nähe des Strahles, auf einem Saiteninstrument, oder an einer Glocke oder Stimmgabel erregt, zu bewerkstelligen im Stande seyn. Und eben so wird der Act des Losreifsens jener Schichten sich noch nach gering differirenden Amplituden jener mitgetheilten Erzitterungen richten, ganz wie sich dieses Phänomen in akustischen Versuchen unendlich oft wiederholt.

Ohne Mühe ist hieraus erklärlich, dafs der Ton derselbe bleibt, mag man die Membran näher oder entfernter von der Oeffnung dem Strahl entgegenstellen, denn immer wird in gleicher Zeit eine gleiche Anzahl von Tropfen die Membran treffen, nur wird der Ton stärker seyn, wenn die Membran entfernter von der Oeffnung den Strahl durchschneidet, weil die Tropfen dann mit gröfserer lebendiger Kraft auffallen.

Eine Aenderung von h bewirkt eine gröfsere Geschwindigkeit im ganzen Strahl, daher die respectiven Längen von einer Einschnürung des trüben Strahltheiles zur andern, eben so wie die durch die Tropfen erregte Ton-

Digitized by Google

höhe, sich verhalten werden wie die Quadratwurzeln aus $f(h)$, wenn man verschiedene Strahle bei verschiedener Niveauhöhe der Flüssigkeit im Gefäfse betrachtet. Die Tonhöhe wird gleich bleiben, und die Entfernungen der ersten Einschnürung von der zweiten, der zweiten von der dritten u. s. f. werden sich wie die Quadratwurzeln aus $f(x)$ verhalten, wenn man ein und denselben Strahltheil betrachtet.

Die Ausflufsmenge wird sich nicht ändern, mag die Gestalt des Strahles ein Ansehen haben, welches es will, auch wird sich die früher discutirte, unter dem Namen *Vena contracta* bekannte Eigenschaft, wie leicht zu sehen, nicht ändern.

Ich finde diese Ansicht über das Verhalten des Strahles so natürlich, dafs ich sie kaum erwähnt haben würde, wenn nicht eine grofse Autorität, Felix Savart [1]), welcher zuerst auf dieses Verhalten aufmerksam machte, diese Erscheinungen der Elasticität des Wassers zugeschrieben hätte. Felix Savart war ein zu grofser Akustiker, als dafs er nicht alle solche Erscheinungen hätte auf elastische Schwingungen zurückführen wollen; er giebt jedoch die Elemente zu dieser meiner Discussion so ausführlich, dafs ich sie fast aus den citirten Aufsätzen abgeschrieben habe, und nur die subjectiven Ansichten des grofsen Physikers wegliefs. — Wie sehr er mit seinen niedergelegten Ansichten in Zwiespalt gerieth, beweisen seine Versuche mit aufsteigenden Strahlen. Dieselben lassen sich durch die hier ausgesprochenen Ansichten gleich ungezwungen erklären, während Hr. Savart die Discussion nicht durchführt. Ich füge einige der Figuren aus den erwähnten Aufsätzen bei, an welchen man das Ge-

1) Ueber die Beschaffenheit der durch kreisrunde Oeffnungen aus dünner Wand strömenden Flüssigkeitsstrahlen; von Felix Savart. Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII (1834) S. 451 und 520. Figuren in Bd. XXXI. — *Ann. de chim. et de phys. T. LIII p.* 337.

Digitized by Google

sagte buchstäblich verfolgen kann, und zwar stellen Fig. 5 und 6 Taf. I Wasserstrahlen aus resp. horizontalen und verticalen Oeffnungen dar, wie sie dem bloſsen Auge erscheinen, und Fig. 7 wie der erstere Strahl erscheint bei momentaner Beleuchtung.

11.

Elasticität. Wir nahmen an, das Wasser sey unelastisch, was in Wahrheit nicht der Fall ist, doch ist die Elasticität so gering, daſs sie bei unseren gewöhnlichen Druckhöhen, sogar bei denen der beiden Michelotti (20 Fuſs), nicht von Einfluſs auf die Form des Strahles seyn kann, wie auch schon im vorigen §. behauptet wurde.

12.

Ausfluſs aus Gefäſsen. Bis jetzt betrachteten wir den Ausfluſs aus Oeffnungen in dünner Wand für eine Wassermasse, welche wir als nach zwei Dimensionen unendlich ausgedehnt annahmen. Anders verhält es sich bei unseren Versuchen, wo die ausflieſsende Wassermasse nach jenen Richtungen durch starre Wände begränzt ist. Wiederholen wir die Figur No. 2 Taf. I und denken uns in IK, Fig. 8 Taf. I eine senkrechte Scheidewand eingeschoben. Das Theilchen S trat aus der Oeffnung $F'F$ mit einer Geschwindigkeit aus, als wenn es den Weg MS zurückgelegt hätte; die Kraft, welche es auf den Punkt L ausübt, oder, was dasselbe ist: die Kraft, mit welcher das später einmal in S austretende, jetzt sich in L befindende und nach der Richtung Lt augenblicklich strebende Theilchen getrieben wird, d. h. $LQ = IL$, wird sich in zwei Theile zerlegen, von denen der eine gegen die Wand senkrechte, QR, durch diese aufgehoben wird, und der andere ihr parallele, LR, für die Bewegung des Theilchens übrig bleibt. Früher ersetzte sich das Theilchen von M her, mit einer Kraft IL, jetzt aus der Richtung IL her, mit einer Kraft RL; die Curve der Bewegung wird sonach eine ganz andere

Digitized by Google

werden, wird sich überdem noch dadurch ändern, dafs die bewegenden Kräfte derjenigen Theilchen, deren Bewegungsanfangspunkt noch frei ist, gegen die der gestörten Theilchen das Uebergewicht bekommen, — und wir erhalten so eine Complication von Elementen, deren formulare Anordnung noch mancher Ueberlegung bedarf. Soviel ist aber augenscheinlich, dafs die Curven der Bewegung der einzelnen Theilchen eine Gestalt haben, ähnlich der, welche d'Alembert, Borda und Lagrange [1]) in die Gleichung einzuführen wünschten, und welche sie etwa wie in Fig. 9 Taf. I verzeichneten, an deren analytischer Bestimmung jedoch ihr scharfer Calcul scheiterte.

Ferner leuchtet ein, dafs mit Aenderung der Dimensionen des Gefäfses ein Maximum der Beeinträchtigung erreicht werden mufs; denn ist dasselbe von gleicher Weite als die Oeffnung, so wird, auf den ersten Blick ersichtlich ist, die Ausflufsmenge diejenige seyn, welche der torricellischen Formel entspricht.

Da es nicht gut thunlich seyn würde mit Wassermengen zu experimentiren, deren zwei Dimensionen gegen die Höhe unverhältnifsmäfsig grofs sind, so wäre es wohl möglich in der Art experimentell meine ausgesprochenen Ansichten zu bestätigen oder zu widerlegen, dafs man dem Gefäfse die Gestalt eines Systems zum Ausfluls strebender Wasserfäden gebe. Es wäre dazu die Gestalt eines halben Rotationshyperboloïds um die imaginäre Axe in der Art von Fig. 10 Taf. I erforderlich, wo *abcd* die Wände des Gefäfses und *ab* die Ausflufsöffnung wäre. Es müfste dann, wie leicht zu sehen ist, die Ausflufsmenge der Gröfse:

$$M = 2\pi\sqrt{2gh}\int_{x=0}^{x=Oa} x\,dx\sqrt[4]{\frac{(a^2-x^2)(h^2+a^2-x^2)}{h^2a^2+(a^2-x^2)^2}}$$

wo Oa der Halbmesser der Ausflufsöffnung ist, nahe kommen.

1) Die §. 1 angeführten Stellen.

Digitized by Google

Die Betrachtung des Ausflusses aus Gefäfsen giebt aufser dem in der Formel liegenden und in §. 4 discutirten noch einen andern Grund ab, warum der Contractionscoëfficient kleiner wird, wenn die Druckhöhe sich vermehrt (Hachette [1]) fand bei $h = 16^{mm}$ den Coëfficienten $= 0{,}69$ und bei $= 15^{cm}$ denselben $= 0{,}60$). Ein Blick auf Fig. 8 Taf. I macht es nämlich deutlich, dafs verhältnifsmäfsig immer mehr Theilchen in ihrer natürlichen hyperbolischen Bewegung gestört werden, je höher das Niveau in ein und demselben Gefäfse über der Oeffnung ist; dafs also auch in dem Maafse mehr Kraft verloren geht, und somit auch verhältnifsmäfsig desto weniger ausfliefst.

(Schlufs im nächsten Heft.)

1) In den angeführten Schriften.

Digitized by Google

II. *Ueber das directe Erkennen des polarisirten Lichts und der Lage der Polarisationsebene; von Wilhelm Haidinger.*

Bald nach der Entdeckung der Lichtpolarisation durch Malus folgte eine solche Masse glänzender Entdeckungen in diesem Zweige des menschlichen Wissens, der Scharfsinn von Airy, Brewster, Biot, Arago, Fresnel, Herschel, Seebeck und Anderer hat des Schönen und Merkwürdigen in höchster Farbenpracht so viel erschlossen, dafs wir auf diesem Felde die reichsten Ernten als eingeheimst betrachten dürfen. Hin und wieder bleibt wohl noch eine kleine Aehrenlese, und als Beitrag zu solchen dürfte ein directes Erkennen des polarisirten Lichts mit dem blofsen Auge, ohne irgend ein Instrument oder irgend ein Werkzeug zu Hülfe zu nehmen, nicht uninteressant seyn. Zugleich wird unzweideutig die Richtung der Polarisation beobachtet.

Bei der aufmerksamen Betrachtung der der Axe parallel geschnittenen Andalusitplatten hatte ich längst bemerkt, dafs ihre Farbe zwar im Ganzen sehr blafs röthlich erschien; denn sie waren so dünn geschnitten, dafs noch nicht alles rothe Licht absorbirt wurde, dafs man aber manchmal ein fliegendes Phantom von einer gelblichen Farbe wahrnahm, das wieder verschwand, wenn es galt die Platte fester in's Auge zu fassen. Senkrecht auf die optischen Axen geschnittten, zeigt der Andalusit in Richtungen, die von der Krystallstructur abhängen, schöne blafsgrüne Lichtbüschel, von zwei dunkelrothen Räumen eingeschlossen, wenn man in der Richtung dieser Axen hinsieht. Weder direct besehen, noch mit einer Lupe war ich im Stande eine begränzte Figur der gelben Farbe aufzufinden.

Digitized by Google

Bei einer späteren Gelegenheit suchte ich einen Intensitätsunterschied zwischen den beiden, durch einen Doppelspath hervorgebrachten, Bildern eines schwarzen Quadrats auf weifsem Grunde festzuhalten, und da dieser fast unmerklich ist, so war es nothwendig, abwechselnd das eine und das andere zur Vergleichung fest anzusehen. Dabei zeigten sich denn bald gelbliche und graulichviolette Farbentinten, die als Complementärfarben immer sicherer heraustraten, bis sie endlich deutlich die Gestalt gelber Lichtbündel in violettgrauem Grunde annahmen, in der Austheilung, wie sie Fig. 1 Taf. II zeigt, das obere ordentliche Bild *O* mit einem horizontalen, das untere aufserordentliche Bild *E* mit einem verticalen Büschel, schmal in der Mitte, gegen beide Seiten divergirend.

Schwarz ist aber der Abgang des Lichtes; die zwei weifsen Bilder einer im schwarzen Papier ausgeschnittenen Oeffnung, durch Doppelspath besehen, oder die zwei Bilder der dichroskopischen Lupe, gaben leicht, gegen das hellste gleichartige Licht gehalten, die Erscheinung Fig. 2 Taf. II, den gelben Büschel des ordinären Strahles *O* vertical, den des extraordinären Strahles *E* horizontal, wenn die Axe des Rhomboëders in einer Verticalebene lag. Nun ist aber der ordinäre Strahl in der Ebene des Rhomboëder-Hauptschnittes polarisirt, der extraordinäre senkrecht darauf. *Es zeigt also die Richtung der Lichtbüschel genau die Lage der Polarisationsebene an.*

Die Untersuchung der Andalusitplatten mufste nun wieder aufgenommen werden, aber nun nicht mehr in der Entfernung der deutlichsten Sehweite, sondern gerade vor das Auge gehalten, um gegen helles Licht hindurchzusehen. Nun zeigten sich die Büschel in jeder Richtung, in der man hindurchsah, aber stets regelmäfsig der verticalen Axe parallel. *Aus dieser Lage der Büschel folgt*, im Vergleich mit Fig. 2 Taf. II, *dafs der übrigbleibende hellgrüne Strahl im Andalusit der ordi-*

Digitized by Google

näre ist. In der That bleibt in der dichroskopischen Lupe das obere Bild *O* hellgrün, das untere *E* wird dunkelroth. Die verticale Lage der Büschel läfst sich auf den Flächen ∞A, auf den $\infty \breve{D}$ und $\infty \bar{D}$, dem Prisma von 90° 51′ und seinen beiden Diagonalen beobachten, ja man nimmt sie sogar an nicht geschliffenen oder polirten *Geschieben* wahr, die man dicht vor das Auge hält. Man erhält die Beobachtung sehr deutlich, wenn man den Krystall erst senkrecht gehalten, nach und nach horizontal stellt, indem die Retina durch die Complementärfarbe für den Eindruck empfindlicher geworden ist. Dieses Herumdrehen der polarisirenden Ebene um die Sehelinie als Axe ist nicht immer möglich. Bei unbeweglichem polarisirten Lichte neigt man den Kopf abwechselnd gegen Rechts und Links, und nimmt dann sogleich, wenn auch in etwas abweichender Richtung, die Büschel deutlich wahr.

Das Nächste war natürlich eine Turmalinplatte Fig. 5 Taf. II. Sie zeigte sehr deutliche Lichtbüschel in horizontaler Stellung gegen die verticale Axe *AB*. *Der hindurchgehende Lichtstrahl*, mit Fig. 2 Taf. II verglichen, *ist also aus der Lage des Büschels der extraordinäre.* Wirklich ist auch in der dichroskopischen Lupe das ordinäre Bild *O* schwarz, alles *O* ist absorbirt, und das extraordinäre Bild *E* erscheint mit hellbrauner Farbe.

Vergleicht man den Andalusit Fig. 3 Taf. II, der den ordinären Strahl hindurchläfst, und den Turmalin Fig. 5 Taf. II, der den ordinären Strahl absorbirt, so folgt natürlich, dafs sie combinirt nur das der Dicke beider entsprechende *Minimum* von Licht hindurchlassen. Gekreuzt lassen sie das *Maximum* durch. Im Andalusit ist der ordinäre Strahl der hellere, stärkere, im Turmalin der extraordinäre.

Auch die grünen Turmaline zeigen deutlich den gelben Büschel, nur die fast farblosen, blafs rosenrothen von Elba lassen beide Strahlen durch. Durch die di-

Digitized by Google

chroskopische Lupe erscheint nur das ordinäre Bild ein klein wenig stärker gefärbt.

Es war nun interessant auch das durch die gewöhnlichen Methoden erhaltene polarisirte Licht zu untersuchen; überall konnte man mehr und weniger deutlich die gelben Büschel mit den begleitenden bläulichen Räumen bemerken.

Ein schwarzer Spiegel in horizontaler Lage unter das Auge gehalten, Fig. 7 Taf. II, die breite Fläche eines gut polirten gleichfarbigen Tisches, selbst der mit Wachs eingelassene und glänzende Fufsboden, zeigen einen verticalen Büschel, also in dem polarisirenden Hauptschnitte. Bei den verticalen Fensterflügeln beobachtet man die fast horizontalen nur in der Polarisationsebene etwas geneigten Büschel ungemein leicht, besonders wenn man das Auge abwechselnd in das reflectirte Bild eines zunächst anliegenden horizontalen Fensterbalkens oder Kreuzes hält, wodurch die Retina ebenfalls für den Eindruck empfindlicher wird.

Durch eine Schicht Glasplatten, ja durch eine einzige Glasplatte in schiefer Richtung gegangenes Licht zeigt die gelben Büschel, erstere natürlich deutlicher in der Richtung *senkrecht auf die Einfallsebene* der Strahlen.

Der blaue Himmel ist deutlich in Hauptschnitten polarisirt, welche als gröfste Kreise durch die Sonne gehen. Die Atmosphäre stellt in optischer Beziehung eine Art von einaxigem Krystall vor, der in der Richtung der Axe die Farbe des Sonnenlichts besitzt, von der sie erleuchtet ist, in der Richtung senkrecht darauf die Farbe der unendlichen Tiefe des Raumes, Abgang alles Lichts, Schwarz, modificirt durch die Körperlichkeit der beleuchteten Atmosphäre zu mehr und weniger dunklem Blau. Blickt man schnell irgendwo an den blauen Himmel, so erscheint deutlich, fast wie zwei zarte gelbe, mit einander verbundene neblige Flecken von der scheinbaren Gröfse von etwa 2°, der gelbe Büschel in der Richtung des

Digitized by Google

des Hauptschnittes. Man verstärkt den Eindruck leicht, wenn man schnell darauf die Augen schliefst, und sie in gleicher Höhe auf einem gröfsten Kreise durch die Sonne öffnet, der senkrecht auf dem ersten steht. Auf der Retina erscheint der zweite Büschel kreuzweis gegen den ersten, und viel deutlicher. Die Abwechslung setzt die wunderbare Erscheinung in ihre volle Deutlichkeit, ohne irgend einen Apparat, als das unbewaffnete Auge.

Je stärker das Licht polarisirt ist, desto sicherer erscheinen die Büschel, am deutlichsten in Krystallen, welche einen Strahl absorbiren, und dabei wohl meistens farbig erscheinen. Schon in dem vollkommen durchsichtigen Doppelspath ist der ordinäre Strahl etwas mehr absorbirt, als der extraordinäre. In ziemlich dicken Stükken schief durch zwei parallele Flächen gesehen, so dafs man den Strahl ziemlich senkrecht auf die Axe des Rhomboëders richtet, nimmt man den gelben Büschel wahr, und zwar in der Stellung *senkrecht* gegen die Axe, also den Ueberschufs, den kräftigeren Strahl, den extraordinären. Viel deutlicher erscheinen die gelben Büschel in einem honiggelben Kalkspath von St. Denis in Frankreich. Dieser Kalkspath ist aber in der Richtung der Axe auch dem freien Auge röthlich-honiggelb; senkrecht auf dieselbe mehr gelblich. Durch die dichroskopische Lupe getrennt, indem man senkrecht auf die Axe hinsieht, ist *O* röthlich honiggelb, *E* blafs weingelb, und viel heller als *O*.

Der Cordierit zeigt im gewöhnlichen Lichte senkrecht auf einander drei Farben, nämlich in der Fig. 8 Taf. II, welche einen geschliffenen Würfel in dem k. k. Hofmineraliencabinet von zwei Linien Seite darstellt, ist *P* schön blau, *M* gelblichgrau klar, *T* schwach bläulichgrau, etwas trübe; das Ganze von der lichtfarbigen Varietät.

Durch das Dichroskop werden die Farben zerlegt:

P in dunkelblau und sehr blafsblau,

Digitized by Google

M in dunkelblau und gelblichgrau,
T in gelblichgrau und sehr blafsblau.

Die Büschel liegen wie in der Figur angezeigt ist. Sie zeigen die Helligkeit der Farben. Die stärkste hellste Tinte ist die gelblichgraue, die schwächste dunkelste die dunkelblaue, indem sie zuerst absorbirt wird. Die blaue Farbe von *P* enthält kein Gelb in der Mischung; die Büschel erscheinen deutlich, doch schwach violett.

Beim Schwerspath, dieser höchst merkwürdigen Species, die in Bezug auf ihre Farben allein schon eine Monographie verdiente, liegen die Büschel nicht in allen Varietäten gleich. Die gelben von Felsóbánya zeigen ihn wie Fig. 9 Taf. II in der grofsen Diagonale des Rhombus. — Aber das obere ordinäre Bild *O* ist auch blafs strohgelb, heller als das untere citronengelbe Bild *E*. Bei einem blafs nelkenbraunen aus dem k. k. Hofmineraliencabinet, von Beira in Portugal, liegen die Büschel in der kleinen Diagonale des Rhombus. Aber das obere Bild *O* ist auch dunkel violblau, das untere Bild *E* blafs weingelb, daher heller, und die Wirkung des Lichtes, welches dieser Farbe entspricht, bleibt übrig, während die dunkle violblaue absorbirt ist.

Glimmerblättchen, welche so dick sind, dafs sich ein Strahl deutlich heller als der andere, welcher daher stärker absorbirt wird, herausstellt, zeigen in gewöhnlichem Lichte die Büschel in der Richtung einer Ebene, welche durch die Mittellinie senkrecht auf der Ebene der Axen steht. Je dünner die Blättchen sind, desto kleiner der absolute Unterschied auch zwischen der Wirkung der beiden senkrecht auf einander polarisirten Strahlen. Man entdeckt dann im gewöhnlichen Lichte auch keine Büschel mehr. Desto schöner und lebhafter erscheinen sie, wenn man durch dünne Glimmerblättchen oder überhaupt durch doppelbrechende Blättchen nach einer polarisirten Lichtfläche hinsieht, aber mit einer merkwürdigen Modification.

Digitized by Google

Betrachtet man eine horizontale polarisirte Lichtfläche durch eine, in bestimmter Richtung polarisirte Vorrichtung, so wird die Lage des Lichtbüschels in letzterer nicht durch den Einfluſs des vertical erscheinenden Lichtbüschels der ersteren verändert. Stehen beide parallel, sind sie also beide vertical, so fällt das Maximum von Licht in's Auge; ist der Lichtbüschel des Apparats horizontal, so fällt das Minimum von Licht in's Auge, weil der vertical polarisirte Strahl von der Fläche, welche nur einen horizontal polarisirten zurückwirft oder durchläſst, absorbirt worden ist. Das Maximum der Absorption tritt bei einer Azimuthal-Drehung des analysirenden Apparats von 90° ein. Während man einmal um 360° herumdreht, ist bei 90° ein Maximum, bei 180° ein Minimum, bei 270° ein Maximum, bei 360° oder 0° wieder das anfängliche Minimum der Absorption.

Anders verhält es sich, wenn man ein Blättchen zur Untersuchung anwendet, das zwei gleiche oder doch nur ganz wenig verschiedene Strahlen in Bezug auf Intensität, die senkrecht gegen einander polarisirt sind, hindurchläſst, wie dieſs bei krystallisirten Blättchen, auſser in den Axenrichtungen, überall der Fall ist.

Wir müssen dabei drei verschiedene Lagen der gelben Büschel unterscheiden, 1) die verticale in der Linie AA_1, Fig. 11 Taf. II, welche, wie die polarisirende Horizontalebene selbst, fest bleibt; 2) die zwei polarisirten Büschel BB_1 und B_2B_2, Fig. 12 Taf. II, welche in senkrecht auf einander stehenden Richtungen für jede der beiden Polarisirungen übrig bleiben, wenn man die entgegengesetzte durch einen anpassenden Apparat aufhebt; 3) den Büschel CC_1, Fig. 13 Taf. II, welcher bei der Deckung von A durch B in verschiedenen Azimuthen beobachtet wird.

Legt man die Platte BB_1 auf AA_1, so erscheint ein Büschel CC_1 ebenfalls vertical.

Dreht man BB_1, Fig. 14 Taf. II, oben gegen die

Digitized by Google

rechte Seite um einen Winkel φ, so erscheint der gelbe Büschel in der Richtung CC_1 mit der Linie AA' einen Winkel 2φ einschliefsend.

Die Winkeldistanz der wirklichen Polarisationsebene von der festen ist doppelt so grofs, als die Distanz der ursprünglichen Polarisationsebene des einen Strahls im Blättchen. Sie eilt um den Drehungswinkel φ selbst voraus.

Dreht man das Blättchen um 45°, so erhält CC_1 eine horizontale Lage. Die Abweichung der Polarisationsebene ist dann im Maximo, und giebt daher bei der Untersuchung durch einen fest polarisirten Apparat die der Lage AA_1 entgegengesetzten Absorptions-Erscheinungen, obwohl das Blättchen erst um 45° herumgedreht worden ist.

Bei der Drehung von BB_1 um 90° nimmt der gelbe Büschel die Lage A_1A an, das heifst, er ist zwar vertical, aber das obere Ende zu unterst gekehrt. Die Erscheinungen der Absorption sind wie in der ursprünglichen Lage.

Bei einer Drehung von 180° fällt die Erscheinung des gelben Büschels vollkommen wieder in die Richtung AA_1. Der Büschel hat die Drehung von 360° vollendet, obwohl das Blättchen erst einen Halbkreis beschrieb. Ist die Drehung des letzteren um 360° geschehen, so haben die wirklich dem Auge erscheinenden Büschel schon einen Weg von zwei ganzen Umkreisen zurückgelegt.

Mit der Erscheinung der Büschel ist die nach Octanten vertheilte abwechselnde Helligkeit und Dunkelheit der Krystallplatten im polarisirten und dann analysirten Lichte in unmittelbarem Zusammenhange; die der vollkommenen Polarisation entgegengesetzte Wirkung nimmt nämlich von der durch die Lage der Büschel bestimmten Linie zu beiden Seiten zu, und ist ein Maximum senkrecht auf jene. Aber dort befindet sich eben die zweite Ebene, nach welcher die senkrecht auf der ersten be-

Digitized by Google

stehende Polarisation stattfindet. Deckt eine oder die andere Linie den Büschel der ursprünglichen Polarisation des Spiegels, so mufs der erscheinende Büschel gleichfalls vertical werden. Das wahre Maximum der entgegengesetzten Wirkung fällt also zwischen die beiden Stellungen und kehrt daher vier Mal wieder, nämlich bei 45°, 135°, 225° und 315°. Bei paralleler Stellung des polarisirenden und des analysirenden Lichtbüschels sind diese Räume hell, die dazwischenliegenden 0°, 90°, 180°, 270° dunkel, bei gekreuzten Büscheln letztere hell, erstere dunkel.

Mittelst der gelben Lichtbüschel, die man durch Glimmerblättchen auf den Flächen polarisirten Lichtes entdeckt, kann man leicht die directe Beobachtung auf diesen vermitteln. Man darf nur eine kurze Zeit durch den Glimmer hindurchsehen und dann denselben schnell vom Auge entfernen, so bleibt für den in abweichender Richtung unmittelbar darauf folgenden Eindruck eines ähnlichen Büschels die Retina mehr empfindlich. Doch ist diefs nicht ein blofs complementärer Eindruck, denn die Büschel zeigen sich auf dem polarisirten Grunde in einer fest bestimmten Richtung, was auch die durch den Glimmer gesehenen für eine Lage gehabt haben mögen.

Die oben beschriebenen Erscheinungen der Büschel in doppelter Winkeldistanz für Drehungen des Glimmerblättchens lassen sich aber noch anders vergleichen. Man setze die Lage des Glimmerblättchens fest, also auch BB_1, Fig. 15 Taf. II. Bewegt man nun die ursprüngliche Polarisationsebene AA_1 von B weg gegen die Linke, so erscheint der Büschel unter demselben Winkel rechts in der Richtung CC_1. Es ist eine wahre circuläre, oder vielmehr gyroidische Polarisation. Der Winkel BMC ist jederzeit gleich dem Winkel BMA; C liegt rechts von B, wenn A links liegt; umgekehrt liegt C links von B, wenn A rechts gedreht wird.

Bei den gewöhnlichen Polarisationsinstrumenten mit

Digitized by Google

festem Polarisationsspiegel lassen sich dergleichen Beobachtungen nicht machen. Sehr leicht werden sie bei solchen ausgeführt, die nach dem Princip von Fig. 16 Taf. II eingerichtet sind. Die durch Polarisation abweichenden Strahlen sind durch parallel gestellte Metallspiegel wieder in die Richtung der Axe der Röhren gelenkt.

Nur in der Richtung der Axen erscheinen die Büschel wieder in fester Stellung.

Was sind denn aber am Ende die gelben Büschel, welche in jedem polarisirten Lichte beobachtet wurden? Wenn man die Erscheinungen an dem schwingenden Seile nach Herschel [1]) zuerst von Dr. Young, als Analogie für die Erklärung der wellenförmigen Bewegung der vom Licht afficirten Aethertheilchen aufgestellt, in der Richtung des gespannten Seiles betrachtet, so müssen zu beiden Seiten des Querschnitts in der Schwingungsebene die Eindrücke der Wellen in der gröfsten Ausweichung AA', Fig. 17 Taf. II, am deutlichsten erscheinen, weil sie einen Augenblick still stehen, um wieder zurückzukehren, wie man diefs so deutlich an schwingenden Saiten wahrnimmt. Die gelben Büschel BB' besitzen eine dieser Analogie allerdings sehr entsprechende Gestalt. *Das Auge sieht im polarisirten Lichte die Schwingungen der Aethertheilchen*, wenn ein solcher Ausdruck nicht zu gewagt ist. Dann ist auch eben durch die Erscheinung die Schwingungsebene der Wellen unzweifelhaft festgesetzt. Es sind aber dem zufolge in einem durch Reflexion polarisirten Strahl die Schwingungen nicht, wie als Basis des Calculs angenommen wird [2]), der Ebene des Polarisationsspiegels parallel, sondern sie stehen senkrecht darauf. Die Schwingungsebene eines Strahles, welcher durch eine Turmalinplatte polarisirt worden ist, ist nicht der krystallographischen Hauptaxe

1) Vom Licht. Uebersetzt von Dr. J. C. E. Schmidt, 1831. § 538.

2) Pouillet's Physik, von Müller, Bd. II S. 274.

Digitized by Google

der Turmalinplatte parallel, sondern sie steht senkrecht darauf.

Wenn ich auch wünschen könnte, diesen anscheinenden Widerspruch schon hier näher zu untersuchen, und überhaupt den Einfluſs der Beobachtung der Büschel im polarisirten Lichte, vorzüglich in Bezug auf die circuläre Polarisation, weiter zu verfolgen, so ist dieſs doch zu weit aussehend, als daſs ich nicht vorläufig schon die Optiker einladen sollte, diese merkwürdige Erscheinung aufzusuchen, und sie in den Kreis ihrer Studien einzuschlieſsen.

III. *Methode, die Brennweite und optischen Hauptpunkte von Linsen zu bestimmen; von Ludwig Moser.*

Die zu beschreibende Methode, die Brennweite und optischen Hauptpunkte zu finden, welche bis jetzt nicht angewandt worden, läſst jeden für die Praxis wünschenswerthen Grad von Genauigkeit zu, und ist in der Ausführung einfach genug. Sie erstreckt sich auf Linsen von groſser wie kleiner Brennweite, und wird mit gleicher Leichtigkeit bei einfachen Linsen, wie bei einer beliebigen Zusammenstellung solcher, wenn sie nur ein Bild geben, angewandt.

Man hat für die einfache Linse, wie für ein System derselben, die sich auf einer Axe befinden:

$$\frac{1}{a}+\frac{1}{\alpha}=\frac{1}{p},$$

wo a die Entfernung des Objects, α die des Bildes, p die Brennweite bedeutet. a wird von einem gewissen Punkt in der Axe gezählt, welcher der erste optische Hauptpunkt heiſsen mag; α und p von einem andern

Digitized by Google

Punkt, dem zweiten optischen Hauptpunkt. Die Lage dieser beiden Punkte hängt von allen Elementen der Linse oder des Linsensystems ab, und ist daher im Allgemeinen, practisch genommen, unbekannt. Eine der wesentlichen Eigenschaften derselben besteht darin, dafs Strahlen, welche *vor* jeder Brechung auf den einen Hauptpunkt unter einem beliebigen (aber unendlich kleinen) Winkel gerichtet sind, *nach* allen Brechungen auf den anderen Hauptpunkt, unter demselben Winkel, gerichtet sind.

Mein Verfahren, die Brennweite zu bestimmen, ist hierauf gegründet: man läfst ein Object in der Entfernung a sich abbilden, und mifst die lineare Gröfse des Bildes g. Bestimmt man noch den Winkel φ, welchen das Object einschliefst, so hat man unmittelbar:

$$\alpha = \frac{g}{2\,tg\,\frac{1}{2}\varphi},$$

vorausgesetzt, dafs das Bild sich gleich weit zu beiden Seiten der Axe erstrecke. Aus den Werthen α und a findet man dann p.

Wie man sieht, kommt es hierbei auf die Kenntnifs des zweiten optischen Hauptpunkts gar nicht an; die Lage des ersteren müfste dagegen bekannt seyn, weil von ihm aus a gemessen wird. Inzwischen ist dieser Uebelstand in der Praxis unerheblich, wenn a nur irgend beträchtlich gewählt wird. Wenn nämlich a sich um die kleine Gröfse da ändert, so beträgt dp, oder die Aenderung im Werthe der Brennweite, $\frac{p^2}{a^2}\,da$. Ist demnach in einem speciellen Falle die Brennweite $= 1$ Fufs, und wäre das Object, durch welches sie gefunden werden soll, 250 Fufs entfernt, so würde $dp = \frac{1}{62500}\,da$ seyn; und somit würde ein Fehler von 10 F. in dem Werthe von a, die Brennweite nur um beiläufig $\frac{1}{43}$ Linie falsch finden lassen. Man sieht hieraus, dafs im Allgemeinen a nur innerhalb ziemlich weiter Gränzen ge-

Digitized by Google

nau zu seyn braucht; und dafs dabei die Kenntnifs der Lage des ersten Hauptpunkts von keinem erheblichen Einflufs ist. Wenn man folglich a nur angenähert zu kennen braucht, so ist es dagegen wichtiger dafür Sorge zu tragen, dafs der Winkel φ von dem ersten Hauptpunkt aus bestimmt werde. Mifst man ihn von einem Punkte aus, der in der Richtung des Objects um da von diesem Hauptpunkt entfernt ist, so entsteht dadurch ein Fehler in dem Werthe der Brennweite von $\frac{p^2}{aa} da$. Doch kann man auch diesen Fehler für die Praxis unerheblich machen, wenn man das Winkelinstrument z. B. hinter der zu messenden Linse aufstellt, so dafs sein Mittelpunkt von der Linse um a_1 abstehe, und die Tangente des halben Winkels dann mit $1+\frac{a_1}{a}$ multiplicirt. Der Abstand a_1 läfst sich in den gewöhnlichen Fällen der Praxis leicht bis auf einige Linien genau finden, selbst ohne die Lage des Hauptpunkts zu kennen, während ein Fehler von 12 Linien in dem angenommenen Falle die Brennweite nur um etwa $\frac{1}{70}$ Linie falsch ergeben würde. Ueberdiefs kann man die Lage der Hauptpunkte, wie ich nachher zeigen werde, sehr genau finden, und da durch diese Quelle von Fehlern vermeiden.

Das Object bei meinen Messungen waren anfangs Häuser, deren Entfernung sich $=272{,}46$ Par. F. ergab; die Winkel wurden mit einem kleinen Kater'schen Kreise gemessen, dessen drei Verniers unmittelbar 30″ angaben und genauer abgelesen wurden. Bei Linsen, wo φ einige Grade betragen kann, war diese directe Messung des Winkels ganz brauchbar, in sofern sie den Mitteln entsprach, durch welche die lineare Gröfse g gemessen wurde. Bei Linsen grofser Brennweite jedoch, wo φ wegen der nöthigen Rücksicht auf die Deutlichkeit des Bildes kleiner gewählt werden mufs, ist die directe Messung von φ nicht vortheilhaft, und hier empfiehlt sich

Digitized by Google

eine andere Vorkehrung, die nicht allein in diesem Falle den Winkel ungleich genauer finden läfst, sondern auch den übrigen practischen Zwecken überhaupt viel angemessener ist. Von der Decke des Zimmers liefs ich zwei Bleilothe an Fäden herab, so dafs sie erhöht und erniedrigt werden konnten; die genaue Entfernung beider betrug 7737^{mm},98. Als Object wurde ein ebenes, mit weifsem Papier überzogenes Brett von beiläufig 4 Fufs Länge angewandt, auf welchem gewisse Intervalle, 60^{mm}, 70^{mm} u. s. w., genau abgetheilt und schwarz angelegt waren. Hierdurch entstanden scharf begränzte Objecte von sehr verschiedener Gröfse. Diefs Brett wurde an die Stelle des einen Fadens gelegt, die zu messende Linse an die Stelle des anderen, wo dann für jedes gegebene Object $tg \frac{1}{2}\varphi$ gleich der halben Länge desselben, dividirt durch die Entfernung der Lothe, demnach bekannt ist.

Um die Gröfse der Bilder zu messen, konnte ich nur Glasmikrometer in $\frac{1}{8}$ Linie beiläufig getheilt (der Werth der Theilstriche war 0$^{'''}$,123377 Par.) anwenden. Das Bild fiel entweder direct auf diese Theilung, oder ich brachte ein solches Mikrometer an die Stelle des Fadenkreuzes in einem zusammengesetzten Mikroskop. Je nach den Objectiven des Mikroskops, und je nach dem Abstand der Glastheilung von den Objectiven konnte der Werth der Theilstriche sehr verringert werden, z. B. bei der Anwendung der beiden Objective No. 1 und 2 kamen 38,666 derselben auf die Linie. Da aufserdem ein achromatisches Ocular angewandt und die Zehntel sehr gut geschätzt werden konnten, so ist der Fehler in der Bestimmung von g unter diesen Umständen kaum mehr als $\frac{1}{400}$ Linie, und gewährt für die meisten practischen Zwecke eine genügende Sicherheit. Man hat jedoch feinere Mittel, eine lineare Gröfse zu messen, die nicht einmal eine so starke Vergröfserung durch Mikroskope verlangen. Mit Hülfe derselben und bei dem angegebenen Verfahren φ ebenfalls durch lineare Gröfsen zu be-

Digitized by Google

stimmen, ist der obige Werth von α, obgleich der Quotient zweier kleinen Gröfsen, nichts destoweniger zur Bestimmung von p vollkommen brauchbar. Ueber die Art, die Glasmikrometer anzuwenden, möchte ich noch anführen, dafs es die Genauigkeit erhöht, wenn man die Beobachtung so einrichtet, dafs g eine ganze Zahl von Theilstrichen umfafst; fällt das Bild unmittelbar auf die Glastheilung, so ist es gut, dasselbe mit einem Mikroskop und Ocularmikrometer zu betrachten, wodurch man leicht die Zehntel schärfer schätzen kann. Im letzteren Fall ist grofse Sorgfalt darauf zu wenden, dafs das Bild sich genau auf der Eintheilung befinde, und diefs erreicht man, wenn man beide mit einem stark vergröfsernden zusammengesetzten Mikroskop betrachtet. Hat man ein solches nicht, so kann man ein gewöhnliches Ablesemikroskop dazu benutzen, wie ich Repertorium der Physik, Bd. V S. 396, angegeben, indem man dessen kurzes Rohr durch ein langes ersetzt. Es wird dann auch das Einstellen überaus empfindlich, und läfst sich wegen dieser Eigenschaft zu mannichfachen Zwecken anwenden. Diese Art empfindlicher dioptrischer Instrumente (auch das Fernrohr läfst sich dazu einrichten) verdient, wie ich glaube, Aufmerksamkeit.

Was die Gröfse des Bildes betrifft, die man zur Messung verwendet, so folgt aus meinen Erfahrungen an Linsen von 110 bis 2,3 Linien Brennweite, dafs man im Allgemeinen bei sonst guten Linsen ein Bild von der Ausdehnung $\frac{1}{10}p$ gebrauchen könne. Beschränkt wird man hierin nicht so sehr durch die beiden gewöhnlich betrachteten Abweichungen der Linse, die chromatische und die Abweichung wegen der Kugelgestalt, in sofern man sie durch Blendungen unerheblich machen kann; als vielmehr durch eine dritte Art der Abweichung, welche ich in demselben Bande des Repertoriums beschrieben und Abweichung von der Ebene zu nennen vorgeschlagen habe. Diese Abweichung wird durch Blenden

Digitized by Google

nicht aufgehoben. Da für einen Fehler von dg bei der Messung der Gröfse g sich α um $\frac{a}{s}dg$ ändert, wo s die Gröfse des Objects bedeutet, so ergiebt sich der Vortheil, ein möglichst grofses Object zu wählen, so weit die Deutlichkeit des Bildes es verstattet.

Die Methode α zu bestimmen setzt ein Bild, das sich zu beiden Seiten der Axe gleich weit erstreckt, voraus. Befindet sich die Linse in einem ausziehbaren Rohr, so erfüllt man diese Bedingung leicht, wenn man der Linse, durch Auffangen ihres Bildes auf einer matten Glastafel, die Richtung giebt. Bei Messungen im Zimmer reicht hierzu ein in der Richtung beider Bleilothe ausgespannter horizontaler Faden aus, wenn die Brennweite der Linse nicht zu gering ist.

Folgende Messungen mögen zur Erläuterung des Vorhergehenden dienen.

Eine achromatische Linse entwarf das Bild eines Objects von 190^{mm} in der Stube auf 22,8 Theilstriche des Glasmikrometers. Hieraus ergiebt sich $p = 110'',86$. Das Bild eines Hauses derselben Linse nahm 65,35 Theilstriche ein; der Winkel des Hauses betrug 4° 5′ 55″, und wurde 3 Fufs 2 Zoll hinter der Linse gemessen. Hieraus $p = 110{,}81$. Zwei andere Messungen ergaben 110,83 und 110,90.

Eine andere achromatische Linse bildete das Object 720^{mm} in der Stube auf 47,6 Theilstriche ab. Hieraus ergiebt sich $p = 61'',98$. Eine anderweitige Messung ergab $62'',10$. Hierauf wurde ein Ocularmikrometer angewandt, so dafs $38\frac{2}{3}$ Theilstriche eine Pariser Linie einnahmen. Ein Object von 70^{mm} nahm 22,1 Theilstriche ein, und ergab also $p = 62{,}03$. Endlich liefs ich durch diese Linse ein Haus abbilden. Der Winkel des Hauses betrug 4° 15′ 30″; die Gröfse des Bildes auf dem Glasmikrometer 37,95 Theilstriche. Das Winkelinstrument stand 2,83 F. hinter der Linse. Hieraus $p = 62{,}19$.

Digitized by Google

Bei einem achromatischen Objectiv, No. 4, aus einem zusammengesetzten Mikroskop, nahm das Bild eines Hauses auf dem Ocularmikrometer 29 Theilstriche ein (=0‴,7500 Par.). Der Winkel desselben betrug 4° 18′ 50″; die Entfernung des Winkelinstruments hinter der Linse 1,83 F. Hieraus ergiebt sich $p=9‴,88$. Ferner betrug die Gröfse des Bildes 35,4 Theilstriche desselben Ocularmikrometers als ein Object von 720^{mm} in der Stube genommen wurde. Hieraus $p=9,81$.

Ich schraubte drei mikroskopische Objective, No. 1, 2 und 3, zusammen, und liefs Objecte von 190, 325, 720 und 1020^{mm} sich auf einem Ocularmikrometer abbilden, von welchem 40 Theilstriche genau auf die Pariser Linie gingen. Die Gröfse der Bilder betrug 5,81, 10,10, 22,1 und 31,1 Theilstriche (der erste Werth ist das Mittel aus fünf Beobachtungen, der zweite aus vier, der dritte und vierte Werth sind einzelne Beobachtungen). Hieraus findet man $p=5,903$, 6,001, 5,928 und 5,888. Dem ersten Werthe von p liegt eine Messung des Bildes von nur $\frac{1}{7}$ Linie zu Grunde; dem letzten Werthe eine von $\frac{3}{4}$ Linie, und diefs Bild war wohl etwas zu grofs gewählt.

Die Objective No. 4, 5 und 6 gaben bei drei einzelnen Beobachtungen in der Stube an verschiedenen Tagen $p=2‴,292$, 2,296, 2,313, und bei einer Messung mittelst Häuser 2,317. Dabei schien es, als wenn diefs zusammengesetzte Objectiv zwei verschiedene Brennweiten besäfse, je nachdem es gehalten wurde. Doch waren die Messungen nicht im Stande diesen Unterschied bei kleinen Bildern mit Sicherheit anzugeben. Ich richtete daher dieses Objectiv auf Häuser, deren Winkel 21° 3′ 40″ betrug, deren Bild einen Raum von beiläufig 0‴,8 einnahm, und zu grofs war, um daraus p zu bestimmen. Während nämlich das Bild an beiden Rändern scharf erschien, hatte es in der Mitte nicht den vollen Grad der Deutlichkeit. Aber der fragliche Unter-

Digitized by Google

schied trat nun unzweifelhaft hervor. War nämlich die Linse No. 6 gegen das Object gerichtet, so nahm das Bild 33 Theilstriche des Ocularmikrometers ein, und nur 32,2, wenn No. 4 nach dem Object hinwies. Hierüber war kein Irrthum möglich. Diese Thatsache zweier verschiedener Brennweiten konnte nur darin ihren Grund haben, dafs mindestens bei der einen Stellung des Objectivs das Bild sich nicht aufserhalb des Linsensystems, sondern wahrscheinlich im Innern der letzten Linse befand, und diefs zeigte sich durch einen Versuch von der Art, wie ich sie gleich beschreiben werde, bestätigt. War nämlich No. 6 gegen das Object gekehrt, so befand sich das Bild im Innern der Linse No. 4, und zwar scheinbar 0‴,25 vor der letzten Glasfläche.

Ich werde jetzt das Verfahren mittheilen, die optischen Hauptpunkte zu finden. Man lasse von der Linse oder von der Linsencombination ein Bild entwerfen, messe die Gröfse desselben, und berechne daraus nach Obigem den Werth α. Man nehme hierauf ein sehr empfindliches Mikroskop, das auf einer Skale beweglich ist, richte dasselbe auf das Bild und verschiebe es in der Richtung der Axe der Linse, bis die erste Linsenfläche deutlich erscheint, was ohne sonstige Vorrichtung durch den daran haftenden Staub leicht genug zu erreichen ist. Beträgt diese Verschiebung v, so liegt der zweite optische Hauptpunkt, oder derjenige, von welchem bei dieser Stellung der Linse α und p gezählt werden, $\alpha - v$ von der betreffenden Linsenfläche entfernt. Und zwar liegt dieser Hauptpunkt nach dem Innern der Linse oder des Linsensystems zu, wenn diese Differenz positiv ist, und in entgegengesetzter Richtung, wenn sie negativ ist. Kehrt man jetzt die Linse um, so dafs diejenige Fläche, die früher dem Object zunächst lag, nunmehr nach dem Bilde weist, und mifst man auch hier die Verschiebung, so erhält man auf dieselbe Weise die Lage des ersten Hauptpunkts, von dem bei der vorigen Stellung der Linse α

Digitized by Google

gemessen werden muſs. Es kommt also darauf an, ein Mikroskop so zu stellen und zu verschieben, daſs seine Axe mit der der Linse oder des Linsensystems zusammenfalle. Von den verschiedenen Mitteln, deren man sich hierzu bedienen kann, werde ich nur dasjenige anführen, welches bei meinen Versuchen am schnellsten und leicht zum Ziele führte. Auf die äuſserste Linsenfläche befestige ich zwei Coconfäden, die sich rechtwinklich und möglichst genau in der Axe der Linse kreuzen. Hierauf wird die Linse auf das Object gerichtet, und nun sieht man von vorn her durch die Linse und verschiebt das Mikroskop so lange, bis man durch dasselbe hindurchsehen kann und das Fadenkreuz das Gesichtsfeld halbirt. Es bedarf dann nur noch kleiner Correctionen durch Schrauben, um die Mitte des Bildes bei der einen Stellung des Mikroskops und beim Verschieben desselben das Fadenkreuz auf der Linse zu sehen. Will man eine noch gröfsere Genauigkeit, so bringe man dem eigentlichen Object gegenüber ein anderes Object auf der entgegengesetzten Seite der Linse, in gleicher Höhe und in der Richtung der beiden Lothe an. Man sieht jetzt durch die Linse und durch das Mikroskop (durch letzteres also in umgekehrter Richtung), und verschiebt dasselbe, bis das neue Object in der Mitte des Gesichtsfeldes erscheint, was leicht zu bewirken ist.

Um von solchen Versuchen ein Beispiel anzuführen, wähle ich eine Combination zweier achromatischer Objective von beiläufig 18‴ Apertur. Durch eine Messung in der Stube fand sich $\alpha = 63‴,25$. Ein Mikroskop wurde auf das Bild scharf eingestellt und muſste um 45‴,38 verschoben werden, damit die zunächst liegende Glasfläche deutlich war (durch drei Beobachtungen mit stets neuer Einstellung der Instrumente ergab sich 45‴,30; 45‴,47 und 45‴,37). Hieraus findet sich die Lage des zweiten optischen Hauptpunkts 17‴,87 von der betreffenden Glasfläche nach Innen zu. Auf ähnliche Weise fand sich

Digitized by Google

der erste Hauptpunkt 12‴,65 von der entgegengesetzten äufsersten Glasfläche entfernt, ebenfalls nach Innen. Für die Praxis würde es oft noch gerathener seyn, die Hauptpunkte in Bezug auf Punkte zu bestimmen, welche in der Axe der Linse sich befinden und fest mit ihr verbunden sind.

Wenn man sich von der Zweckmäfsigkeit der getroffenen Vorkehrungen bei Versuchen dieser Art überzeugen will, so giebt die einfache planconvexe Linse das Mittel ab. Bei dieser Linse ist der eine Hauptpunkt bekannt; er liegt da, wo die sphärische Fläche von der Axe geschnitten wird. Ist also ihre convexe Seite dem Bilde zugewandt, so mufs $v = \alpha$ seyn. Ich nahm eine planconvexe Linse aus einer Doppellupe, und fand $\alpha = 29‴,39$, und die Verschiebung des Mikroskops $v = 29‴,34$. Bei einer Collectivlinse aus einem Fernrohr fand ich durch zwei verschiedenartige Beobachtungen $\alpha = 13‴,38$ und $= 13‴,34$. Die Verschiebung des Mikroskops betrug 13‴,23, 13‴,25 und 13‴,24. Solche Linsen müssen übrigens, da sie nicht achromatisirt sind, gehörig abgeblendet werden.

Da meine Absicht in diesem Aufsatz vornehmlich gewesen ist, die Brennweite bei einem *System* von Linsen finden zu lehren, d. h. in Fällen, wo die bisher üblichen und angewandten Methoden kaum eine Annäherung gewähren, so war ich wegen der Unkenntnifs der Lage des Hauptpunkts genöthigt a verhältnifsmäfsig grofs zu wählen. Diefs ist aus anderweitigen Gründen nicht vortheilhaft. Hat man nämlich bei Bestimmung der Gröfse α den Fehler $d\alpha$ begangen, so entsteht hieraus für p der Fehler $\frac{p^2}{\alpha^2} d\alpha$. Dieser letztere ist nahe $d\alpha$, wenn das Object weit entfernt ist; er wird um so kleiner, je näher das Object der Linse steht. Befindet es sich z. B. in der doppelten Entfernung der Brennweite, so wäre auch $\alpha = 2p$, und daher dp nur der vierte Theil von $d\alpha$.

Digitized by Google

$d\alpha$. Da sich nunmehr die Lage des ersten Hauptpunkts bis auf $\frac{1}{10}$ Linie finden läfst, so kann man diese Kenntnifs benutzen, die Objecte näher bringen und a immer noch mit der nöthigen Genauigkeit bestimmen. Messungen der Brennweite, wie sie vorher, mittelst Objecte in gröfserer Entfernung, angegeben worden, würden dann nur den ersten Grad der Annäherung bilden, und man würde hierauf das Object so viel nähern können, als es angeht, d. h. so viel als die Rücksicht auf die nöthige Lichtstärke und besonders auf die drei Arten von Abweichung der Linse, welche im Verhältnifs von α^2 wachsen, es erlauben. Versuche in diesem Betracht anzustellen, bin ich durch anderweitige Untersuchungen verhindert worden.

Königsberg, im Juli 1844.

IV. *Ein Paar optische Versuche; von Dr. L. Merz in München.*

1) Polarisation mit einem blofsen Glaswürfel.

Schon wenn man ein schnell gekühltes Glasparallelepiped etwas schief vor sich hinhält, so dafs man von der oberen der zwei polirten Flächen das Licht der Wolken durch Reflexion in's Auge bekommt, sieht man mehr oder minder ein Farbenspiel, welches nur von der Polarisation im Innern des Glases kommen kann. Es hat diefs einige Aehnlichkeit mit einer andern Erscheinung: Kehrt man nämlich ein Prisma von ziemlich spitzem Winkel mit der Basis von sich hinweg, und sieht dann von oben schief darauf, so sieht man die prismatischen Farben der verkehrt reflectirten Gegenstände viel lebhafter als durch's Prisma hindurch, denn die Strahlen sind hier zwei Mal gebrochen worden, so viel ihrer nämlich von

Digitized by Google

der unteren Fläche des Prisma's reflectirt sind, und haben dadurch eine stärkere Zerstreuung erhalten, wozu überdiefs die gröfsere Schiefe des Einfallswinkels beiträgt. So werden nun die von einer Wolke kommenden Strahlen an der oberen Fläche jenes Parallelepipedons gebrochen, an der unteren reflectirt, und diese reflectirten werden nochmals beim Austritt an der oberen gebrochen, doch alles nur in geringem Maafs, weil man erstens mit parallelen Flächen zu thun hat, und zweitens der Einfallswinkel, um eine Totalreflexion zu vermeiden, nicht grofs seyn darf, gerade so wie das Prisma bei gröfserem Brechungswinkel die reflectirten Farben nicht mehr zeigt. Dabei haben nun auch die Strahlen im Innern des gekühlten Glases eine solche Einwirkung erhalten, dafs sie die prismatischen Farben nicht mehr in gewohnter regelmäfsiger Folge, sondern, je nach der statthabenden Spannung des Glases, verzogen zeigen, wie wir es auch bei der gewöhnlichen Polarisation gekühlter Gläser finden. Am deutlichsten jedoch kann man eine solche Polarisation ohne Polarisationsinstrument an einem auf allen sechs Seiten geschliffenen und polirten Würfel von schnell abgekühltem Glase wahrnehmen. Sieht man bei gehöriger Stellung von oben her in denselben hinein, so sieht man, vorzüglich von den Kanten und Ecken ausgehend, ein hübsches Farbenspiel von bestimmten Figuren. Hier nämlich wirken nicht nur Brechung und Reflexion der oberen und unteren Fläche, sondern auch noch jene der Seitenflächen ein, man sieht darum auch bei guter Stellung die Polarisation im Innern des Glases selbst, nicht nur zunächst an der Oberfläche. Ich habe diesen Würfel noch unter einem Polarisationsinstrument, wie deren seit Fraunhofer im Institut meines Vaters gefertigt werden, untersucht, und will, auch auf die Gefahr hin, schon Bekanntes zu wiederholen, wenige Bemerkungen hier folgen lassen, weil sie einige bisher weniger hervorgehobene Momente enthalten mö-

Digitized by Google

gen. Der Würfel zeigt zunächst nicht nach allen drei Axen die gleichen Erscheinungen. Ist in deren nach auswärts, d. h. bei senkrechter Stellung der Kanten gegen die einfallenden Strahlen, aus Weifs in die Ecken, bei schiefer Stellung aus Dunkel in die Kantenmitten verlaufenden, hyperbolischen Bögen, das eine Mal das Roth in ihrer Mitte vorherrschend, so ist es in der zweiten Axenrichtung die grüne Farbe, und in der dritten eine dunkle, ziemlich unentschiedene blaue Farbe. Dreht man den Würfel um eine seiner Kanten, so geht allmälig die eine Farbe in die andere über. Es ist diefs eben so, wie wenn die oberen beiden Spiegel des Instruments bald senkrecht, bald parallel zum polarisirenden Spiegel stehen, und dabei der Würfel Roth, Grün, und bei Zwischenstellungen die Uebergänge, oder bei der Stellung nach einer seiner Axen, in welcher die mindeste Spannung stattgefunden zu haben scheint, keine Farbe vor der andern stärker hervortreten läfst. Beobachtet man statt der Spiegel mit einem Doppelspath, so sieht man bei dessen Drehung das gewöhnliche Bild mit dem ungewöhnlichen wechseln, jedenfalls aber, wenn in dem einen das Grün hervortritt, so in dem andern das Roth, und umgekehrt. Merkwürdig ist, dafs ein Glimmerblättchen, das bei der parallelen Stellung des Instruments Roth und bei der senkrechten Grün zeigt, weder das Roth noch das Grün des Würfels besonders ändert, dagegen das Blau im ersten Fall in Grün, im zweiten in Roth verwandelt. Ich habe auch ein Paar solcher Würfel übereinandergestellt, doch die Erscheinung nur complicirter und weniger rein gesehen; ich will darum lieber die Wahrnehmungen von mehreren dünnen Parallelepipeden beifügen. Gewöhnlich zeigt ein einziges solches, wenn seine Kanten schief gegen die Richtung der Strahlen gestellt sind, unter dem Polarisationsinstrument in der Mitte bei Parallelstellung der Spiegel einen blauen braungesäumten Fleck, bei senkrechter Stellung ist dieser aber

Digitized by Google

gelb und weifsgesäumt. Bringt man auf das erste ein zweites, so geht der blaue Fleck in Roth, der braune Saum in Blau, der gelbe Fleck in Blau, und der weifse Saum in Roth über; bei drei Parallelepipeden sieht man alle sieben prismatischen Farben bestimmter, nur im zweiten Fall in umgekehrter Folge; bei weiterer Vermehrung der Gläser wird die Erscheinung nur complicirter. Diese Wahrnehmungen gelten übrigens nicht von allen Gläsern gleich, weil nicht bei allen die Abkühlung gleicherweise stattfindet. Im Vergleich mehrer dünner Gläser mit einem einzigen, das so dick ist, wie die andern zusammen, fand ich in den meisten Fällen die Polarisation bei den ersteren weniger rein und intensiv erscheinend, wohl weil durch die Reflexion an den Zwischenflächen viel Licht verloren geht. Diese Steigerung der Polarisation mit der Dicke und Zahl der Gläser steht eigentlich im Gegensatz zur Polarisation bei den Farben dünner Blättchen, die Bedingungen sind aber in beiden Fällen auch andere. Noch will ich bemerken, dafs man jenen Würfel, der durch sich selbst schon, indem er die nöthigen Spiegel enthält, ein Polarisationsinstrument ist, am besten so verfertigt, dafs man dem Glas zuerst die Würfelform giebt, es am Feuer bis zum Weichwerden glüht, und dann auf Holz, damit es nicht springt, dem Luftzug aussetzt, danach aber schleift und polirt. Gelegentlich erwähne ich, dafs mir neulich ein schlecht geschliffenes Doppelobjectiv unter die Hand gekommen ist, welches an seinen Innenflächen zwei Berührungspunkte hatte, und darum die Newtonianischen Ringe doppelt und in einander verlaufen zeigte, ungefähr wie bei der Polarisation von zweiaxigen Krystallen, nur dafs das schwarze Kreuz fehlte. Ob nicht einige Aehnlichkeit der Bedingungen stattfindet? die Curve nähert sich der Lemniscate. Oben führte ich die Veränderung von einer Farbe in die andere bei Vermehrung der Glasschichten an; ein ähnliches, doch auf anderer Wirkung beruhendes, Phänomen bot sich mir in Folgendem: Mehrere Gläser, die sämmt

Digitized by Google

lich grünfarbig vom Ursprung, durch eine dünne gelbe Ueberfangsschicht, aber von blauer Farbe waren, gaben, wenn ihrer drei, vier oder fünf hintereinandergelegt wurden, beim Durchsehen ein immer dunkleres Blau, das allmälig dem Violett sich näherte; ein sechstes Glas verwandelte aber dieses schon in ein entschiedenes Roth, das bei noch mehr Gläsern immer tiefer sich auswies. Rein blaues Glas zeigte nie einen solchen Uebergang. Zur Zeit finde ich noch keine genügende Erklärung davon in der Absorptionstheorie; nur möchte daraus etwa noch zu folgern seyn, dafs das Roth sehr wohl in der Abstufung des Spectrums auch hinter Violett zu stehen kommen könnte. Vielleicht haben andere Physiker bestimmtere Versuche hierüber gemacht.

2) Teleskopisches Curiosum.

Mein Bruder, der sich dem optischen Institute widmet, machte mich neulich auf eine von ihm gemachte Beobachtung aufmerksam. Richtet man ein gewöhnliches astronomisches Ocular, von nicht gar starker Vergröfserung, und am Ende einer hinlänglich langen, von vorn mit einer engen Blendung versehenen, Röhre befestigt, gegen einen nähern oder fernern Gegenstand, so sieht man unerwarteterweise ein zwar nicht sehr deutliches, aber vergröfsertes und aufrechtes Bild desselben, so dafs man hier ein Fernrohr ohne Objectivglas erhält. Je länger die Röhre und je kleiner die Blendungsöffnung ist, desto gröfser und reiner erscheint das Bild; man wird daher sogleich mit Recht folgern, dafs die Erklärung des Phänomens lediglich auf der Porta'schen Camera obscura beruht. In der That, die durch die enge Oeffnung gegangenen Strahlen entwerfen im Hintergrund ein verkehrtes Bild des Gegenstandes, und dieses wird, wie z. B. bei Beobachtung der Beugungsfransen geschieht, mit einer vergröfsernden Lupe betrachtet und aufrecht gemacht. Einige Verschiebung des Oculars ändert in

Digitized by Google

der Erscheinung nicht gar viel, und eben dieses beweist wiederum, was ich in meinem Schriftchen: »Die neuern Verbesserungen am Mikroskop, nebst den sie begleitenden Aenderungen in der Dioptrik. München, J. Palm's Hofbuchhandlung 1843,« näher zu beleuchten Gelegenheit hatte, dafs wir nicht mit parallelen, sondern etwas divergenten Strahlen sehen. Zum Gebrauch dient natürlich ein solches, wenn ich's sagen soll, kopfloses Fernrohr noch weniger als ein anderes, dessen Construction mir früher beifiel. Klügel hat nämlich in Gilbert's Annalen 1810, 3. Stück, und in seiner Dioptrik von der achromatischen Construction der Oculare gesprochen. Die Franzosen und Italiener haben solche Oculare bereits auch als Mikroskop-Objective angewendet, und Santini hat ihnen in seiner »*Teorica degli stromenti ottici. Padova* 1828,« ein eigenes Kapitel gewidmet. In ähnlicher Weise, wie für Mikroskope, könnte man nun auch Objective für Fernröhre von einer einzigen Glasart machen, und zwei Planconvexlinsen in gehörige Entfernung von einander gebracht, geben wirklich ein nahezu befriedigendes Bild. Indefs diese Entfernung, wenn auch noch nicht gleich der Summe der beiderseitigen Brennweiten, denn hiefür erhielte man nur wieder Parallelstrahlen, ist doch so grofs, und das Fernrohr würde dadurch an Verkürzung so wenig gewinnen, dafs Jeder, dem nicht das Flintglas zu sehr mangelt, gerne bei den gewöhnlichen achromatischen Objectiven um so mehr stehen bleiben wird, als die Kugelabweichung noch zu viel in's Gewicht fällt, und ich will daher mich nicht weiter dabei aufhalten. — Schliefslich, weil ich's nicht anderswo gut anbringen kann, möchte ich einige Naturforscher, die hiefür mehr Gelegenheit haben, als ich, bitten, verschiedene Diamanten auf ihre Flächen unter dem Mikroskop zu untersuchen. Ich sah an ein Paar solcher gut geschliffener Diamanten feine Furchen, und wäre geneigt, wenn sich an allen, auch bei bester Politur, solche Furchen fänden, einiges

Digitized by Google

von dem Glanz und Lichtspiel des Diamanten, ob jener nun Feuer oder Wasser heifse, ihnen zuzuschreiben, wie sie z. B. die Furchen der Perlmutter deren irisirenden Glanz mittelst Beugung und Reflexion verursachen. Die Brechung, die bei der Perlmutter wegfällt, wird beim Diamant jedenfalls zur Erhöhung des Phänomens beitragen.

V. *Untersuchung einiger Verbindungen des Wismuths, besonders in Rücksicht der Zusammensetzung des Wismuthoxyds;*

von W. Heintz.

Es möchte wohl keinen einfachen Körper geben, dessen Atomgewicht man so oft ändern zu müssen sich berechtigt geglaubt hat, als das Wismuth. In frühester Zeit nahm man mit Berzelius an, dafs das Oxyd aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt sey, bis Dulong und Petit die specifische Wärme als ein Mittel zur Controle der Atomgewichte der Elemente aufstellten. Hienach mufste das Atomgewicht des Wismuths um die Hälfte erhöht und sein Oxyd aus zwei Atomen Metall und drei Atomen Sauerstoff bestehend gedacht werden. Diese Ansicht herrschte bis zu der Zeit, wo Stromeyer das Wismuthsuperoxyd entdeckte und analysirte. Seine Untersuchung schien zu beweisen, dafs darin auf dieselbe Menge Metall $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff enthalten sey, als Lagerhjelm in dem Oxyde gefunden hatte. Darauf gründend, kehrte Berzelius und alle anderen Chemiker zu der früheren Annahme der Zusammensetzung des Wismuthoxyds zurück, so dafs also das Oxyd $=\dot{B}i$ und das Superoxyd $=\ddot{B}i$ war. Für diese Annahme sprach

Digitized by Google

auch die Untersuchung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds, die von Duflos bald darauf bekannt gemacht und von Herberger bestätigt wurde. Duflos stellte nämlich folgende Formel für dieses Salz auf:

$$\dot{Bi}\,\ddot{\dot{N}} + 3\,\dot{Bi}\,\dot{H}.$$

Wollte man nach dieser Zusammensetzung eine Formel herstellen, die der Annahme Genüge leistete, dafs das Wismuthoxyd aus zwei Atomen Wismuth und drei Atomen Sauerstoff bestände, so würde sie etwa folgende seyn:

$$\ddot{Bi}^4\,\ddot{\dot{N}}^3 + 9\,\dot{H} \text{ oder } \ddot{Bi}\,\ddot{\dot{N}}^3 + 3\,\ddot{Bi}\,\dot{H}^3.$$

Beide sind zu complicirt, um annehmbar zu seyn.

Die beiden zuletzt genannten Verbindungen sind die einzigen, welche für die oben angeführte Formel des Wismuthoxyds sprechen. Gegen die von Stromeyer für das Wismuthsuperoxyd aufgestellte erhoben sich bald gegründete Zweifel. Zuerst war es Jaquelain, der in diesem Körper einen fast 5 Proc. betragenden Gehalt an Kali nachwies, also den Hauptgrund, das Wismuthoxyd aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff bestehend zu betrachten, umstiefs. Dennoch hat sich bis vor einiger Zeit diese Ansicht ziemlich in den Lehrbüchern erhalten.

Im Jahre 1842 machte Arppe [1]) eine Abhandlung über die höheren Oxydationsstufen des Wismuths bekannt, die mir leider nicht im Original vorliegt, sondern nur in den Auszügen, die sich in Berzelius's Jahresbericht 1843 und in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs vorfinden. Daraus scheint hervorzugehen, dafs es Arppe nicht geglückt ist, eine Methode zu finden, wonach mit Sicherheit ein reines Superoxyd, das mit keiner andern Oxydationsstufe gemengt ist, dargestellt werden könnte. Dessen ungeachtet hält Berzelius nach seinem neusten Lehrbuche diese Arbeit für genügend, um die Ansicht von der Zusammensetzung des Wismuthoxyds, wonach es aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff be-

1) *K. Vet. Akad. Handl.*

Digitized by Google

steht, zu begründen. Wenn ich nun auch durch meine Arbeit zu demselben Endresultate gelangt bin, so ist es mir doch gelungen, nachzuweisen, dafs die Versuche, auf welche er diese Ansicht stützt, ungenügend sind, dafs also ein Beweis für die Richtigkeit derselben noch erst zu liefern war. Ich hoffe, dafs man diesen in der vorliegenden Arbeit finden wird.

Bald nach Arppe machte Werther seine Arbeit über ein neues Schwefel-Wismuth bekannt, in der er nachwies, dafs durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth und heftiges Glühen der geschmolzenen Masse eine Verbindung erhalten werde, deren Zusammensetzung nicht mit der Ansicht vereinbar sey, wonach das Atomgewicht des Wismuths 886,918 ist. Die von mir auf diese Weise dargestellte Schwefelverbindung zeigte folgende Zusammensetzung.

1,0175 Grm. gaben, in rauchender Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Baryt gefällt (Chlorbayum wurde nicht angewendet, um beim Auswaschen die Bildung von basischem Chlorwismuth zu vermeiden), 1,012 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,976 Grm. Wismuthoxyd. Diefs entspricht in 100 Theilen:

		Berechnet.	Atomgew. =1330,377.	Atomgew. =886,918.
Schwefel	13,72 Proc.	13,14	S	2S
Wismuth	86,20 -	86,86	Bi	3Bi
	99,92	100,00.		

Dieser geringe Ueberschufs von Schwefel rührt wohl nur davon her, dafs das Glühen nicht lange genug fortgesetzt worden war. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird also durch die Formel BiS ausgedrückt, wenn das Atomgewicht des Wismuths = 1330,377 ist.

In ganz neuster Zeit hat Thomson [1]) eine Arbeit

1) *Proceedings of the Glasgow philosophical society*, 1841—1842, *p.* 4.

Digitized by Google

über die Oxyde des Wismuths geliefert, worin er aufser dem bekannten Oxyd ein Suboxyd und eine Säure beschreibt, und ihre Zusammensetzung angiebt. Er legt seinen Rechnungen die Ansicht von der Zusammensetzung des Wismuthoxyds zu Grunde, welche auch Berzelius, wie ich eben anführte, in neuster Zeit annimmt, und stellt folgende Formeln auf: für das Suboxyd $\dot{Bi}$, für die Wismuthsäure $\ddot{Bi}$. Durch Versuche aber habe ich mich überzeugt, dafs die von ihm analysirten Stoffe nicht rein gewesen seyn können. Das Suboxyd stellte er dar, indem er Wismuthmetall bei gelinder Temperatur an der Luft unter stetem Umrühren schmolz, und das entstandene graue Pulver von dem nicht oxydirten Metall absiebte. Ob durch das Sieb eine vollständige Abscheidung dieses letzteren erzielt werden könne, möchte wohl von vorn herein bezweifelt werden müssen. Aufserdem zeigte mir aber auch ein Versuch, dafs Wismuthmetall, das durch Zink aus seiner Auflösung in Salpetersäure als höchst feines Pulver abgeschieden worden, wenn es an der Luft nicht einmal bis zum Schmelzen erhitzt wird, mehr Sauerstoff aufzunehmen vermag, als es nach Thomson's Formel aufzunehmen im Stande wäre.

0,6937 Grm. auf die angeführte Weise dargestellten Wismuths nahmen innerhalb 16 Stunden bei einer Temperatur zwischen 200° und 220° um 0,0368 Grm. an Gewicht zu, hätten aber nach der Formel $\dot{Bi}$ nur 0,0261 Grm. Sauerstoff aufnehmen dürfen. Es ist daher keinem Zweifel unterworfen, dafs Thomson's Wismuthsuboxyd ein Gemenge des Oxyds und des Metalls war.

Seine Wismuthsäure stellte Thomson auf die gewöhnliche Weise mittelst unterchlorigsauren Natrons (?) dar, wusch aber den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure aus. Nachdem derselbe bei 300° F. getrocknet war, glühte er ihn und brachte den Gewichtsverlust als Sauerstoff in Rechnung. Als ich diesen Versuch nachmachte, schwärzte sich der Niederschlag beim gelinden

Digitized by Google

Erhitzen durch ausgeschiedene Kohle, ein Beweis, dafs Essigsäure in demselben enthalten war.

In der That zeigten mir wiederholte Versuche, dafs nur durch eine bedeutende Menge *concentrirter* Essigsäure das Wismuthoxyd sowohl, wie das gebildete essigsaure Wismuthoxyd vollständig entfernt werden kann, worauf ich weiter unten zurückkommen werde. Die von Thomson aufgestellten Formeln sind daher als unbegründet anzusehen.

Um die Frage über die Zusammensetzung des Wismuthoxyds zu entscheiden, bemühte ich mich besonders ein Wismuthchlorür darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Es würde ermüden, wollte ich alle die Versuche genau beschreiben, die ich zu dem genannten Zweck gemacht habe. Doch kann ich nicht unterlassen, die hauptsächlichsten mit ihren Resultaten kurz anzuführen, um dadurch vielleicht anderen Chemikern vergebliche Mühe zu sparen.

1) Trocknes Chlorwismuth wirkt weder bei der Glühhitze, noch bei der Temperatur, bei welcher es nur eben schmilzt, auf Wismuth ein.

2) Wird trocknes Chlorwismuth in einem Strom von Wasserstoff erhitzt, so erhält man es in dem kälteren Theile des Apparats unverändert wieder. Bei meinen Versuchen war es manchmal, wenn das angewendete Wasserstoffgas schwefelwasserstoffhaltig war, durch geringe Mengen Schwefelwismuth gefärbt. Andererseits belegte sich oft das Glasrohr mit einem weifsen Körper, der bei nicht zu starker Hitze sich weder verflüchtigte, noch sonst veränderte. Es war dieſs, wie die weiter unten angeführte Analyse beweist, basisches Chlorwismuth, welches dadurch erzeugt seyn mochte, dafs das Wasserstoffgas Spuren von atmosphärischer Luft enthielt.

3) Trocknes Chlorwasserstoffgas über glühendes Wismuth geleitet, greift dasselbe kaum an. Es bildeten sich nur Spuren von Wismuthchlorid.

Digitized by Google

4) Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über das von Werther entdeckte Schwefelwismuth, während man es einer starken Hitze aussetzt, so erhält man Wismuthchlorid, das noch geringe Mengen von Schwefelwismuth enthält.

5) Leitet man Chlor in einem sehr langsamen Strom über Wismuth, das nur bis zum Schmelzen erhitzt wird, so erhält man eine geschmolzene Masse, deren Zusammensetzung nach einer Analyse die des Wismuthchlorids ist, obgleich sie in meinen Versuchen eine eigenthümliche Farbe zeigte: sie war nämlich im geschmolzenen Zustande und im durchfallenden Lichte violett gefärbt. Ich glaube daher, dafs eine unwägbare Menge einer Verunreinigung diese Farbenveränderung bedingt habe.

So wenig mir diese Versuche zur Darstellung eines Wismuthchlorürs haben glücken wollen, eben so wenig gelang es mir, aus dem oxalsauren Wismuthoxyd durch schwache Hitze eine niedrigere Oxydationsstufe des Wismuths darzustellen, wie es bekanntlich aus dem oxalsauren Bleioxyd gelungen ist. Erhitzt man das oxalsaure Wismuthoxyd in einer Retorte bis 200° und etwas darüber, so entweicht Kohlensäure und nur eine höchst geringe Spur von Kohlenoxydgas. Oft erhält man auch nicht einmal diese. Der Rückstand in der Retorte ist grauschwarz, enthält aber Kohlensäure, und scheint ein Gemenge von metallischem Wismuth und kohlensaurem Wismuthoxyd zu seyn.

Bei der ersten Analyse nämlich, die ich mit demselben anstellte, erhielt ich aus 1,1905 Grm. der Substanz 1,0895 Grm. Wismuth und 0,0773 Grm. Wasser, d. h. 0,0687 Grm. Sauerstoff. Dieſs giebt in Procenten 91,52 Wismuth und 5,77 Sauerstoff. Es ergiebt sich daher ein Verlust von 2,71 Proc.

In der zweiten Analyse bestimmte ich zugleich den Kohlensäuregehalt. 0,8835 Grm. gaben 0,7975 Grm. Wismuth, 0,0553 Grm. Wasser und 0,0428 Grm. Kohlensäure. Dieſs beträgt in Procenten 90,27 Wismuth, 5,57

Digitized by Google

Sauerstoff und 4,84 Kohlensäure. Vergleicht man den Sauerstoff der gefundenen Menge Kohlensäure mit dem an Wismuth gebunden gewesenen, so findet man, dafs sie sich verhalten, wie 2 : 3, denn 4,84 Kohlensäure enthalten 3,52 Sauerstoff und 3,52 : 5,57 = 2 : 3,16. Dieſs ist dasselbe Verhältnifs, in welchem der Sauerstoff der Säure im kohlensauren Wismuthoxyde zu dem der Basis steht, wie ich weiter unten zeigen werde.

Wenn hier alle meine Versuche gescheitert sind, so bin ich um so glücklicher gewesen bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Wismuthsuperoxyds.

Ich habe gezeigt, dafs die Arbeit von Thomson über diesen Gegenstand unrichtig ist; es bleibt mir hier nur übrig, nachzuweisen, dafs, wenn auch die unmittelbar von Arppe gefundenen analytischen Resultate richtig seyn mögen, sie dennoch in sofern unzuverlässig sind, als die zur Analyse angewendete Substanz unrein gewesen seyn mufs. Berzelius beschreibt Arppe's Methode, wie folgt:

»Man tropft salpetersaures Wismuthoxyd in eine Lauge von kaustischem Kali, wodurch ein sehr fein zertheiltes Wismuthoxydhydrat niedergeschlagen wird, welches man nach beendigter Fällung mit dem überschüssigen Kalihydrat kocht, wohl auswäscht und dann noch feucht mit einer so concentrirten Lösung von Kalihydrat mischt, dafs sie beim Erkalten Krystalle absetzt. In dieses warme Gemenge leitet man Chlorgas, welches sogleich unter Entwicklung von Wärme absorbirt wird. Geschieht das Einleiten rasch, so erhält man in sehr kurzer Zeit eine blutrothe Masse von schöner Farbe. Die geklärte Flüssigkeit ist ebenfalls roth gefärbt. Die ungelöste rothe Masse wird durch Waschen von der Mutterlauge befreit, aber man kann nicht den ganzen Gehalt von Alkali auswaschen, indem das Durchgehende noch alkalisch ist, selbst wenn das Waschen eine Woche fortgesetzt wurde. Der rothe Körper enthält aufserdem noch chlorige Säure. Digerirt man ihn gelinde mit verdünn-

Digitized by Google

ter Salpetersäure, so entwickelt sich chlorige Säure, während sich das Kali mit der Salpetersäure vereinigt. Das Ungelöste ist dann ein dunkelrother Körper, welcher aus Wismuthoxyd besteht, verbunden mit Wismuthsäure. Wäscht man ihn aus und digerirt ihn dann weiter mit Salpetersäure, von der Stärke, dafs sie Wismuthoxyd auflösen kann, so wird das Wismuthoxyd ausgezogen, während die Wismuthsäure zurückbleibt, die man dann auswäscht und trocknet, worauf sie wasserhaltige Wismuthsäure ist.«

Ich führe hier, was Berzelius nach Arppe's Abhandlung über die Wismuthsäure sagt, wörtlich an, weil meine Bereitungsmethode des Wismuthsuperoxyds genau dieselbe ist, aber die Erscheinungen, welche ich dabei eintreten sah, von den erwähnten in vielen Stücken sich unterscheiden. So oft ich Chlorgas durch eine concentrirte Kalilösung leitete, in der Wismuthoxyd aufgeschwemmt war, erhielt ich nie eine rothe Farbe. Entweder ging die hellgelbe Farbe des Wismuthoxyds in die schmutziggraue oder in die ochergelbe über, je nachdem die Kalilauge verdünnter oder concentrirter war, und die geklärte Flüssigkeit war stets wasserhell. Jener graue Niederschlag liefs sich schwer und nur unvollständig durch Auswaschen von chloriger Säure befreien, der ochergelbe dagegen vollständig, obgleich langsam. Man mufs deshalb bei der Darstellung des Wismuthsuperoxyds die Auflösung des kaustischen Kalis so concentrirt anwenden, dafs sie selbst, nachdem sie mit dem feuchten Wismuthoxyde gemischt ist, beim Erkalten fest wird. Das Chlorgas darf nicht so lange durch die Kalilösung geleitet werden, bis sie nicht mehr alkalisch ist. In diesem Falle wird man stets ein ochergelbes, von allem Chlor durch Auswaschen mit destillirtem Wasser zu reinigendes Pulver erhalten, vorausgesetzt, dafs das angewendete Kalihydrat rein war. Ich reinigte es vor dem Gebrauch durch Auflösen in Alkohol.

Digitized by Google

Bei dem Auswaschen dieses ochergelben Pulvers geschieht es fast immer, dafs, wenn das kaustische Kali ziemlich vollkommen entfernt ist, der Niederschlag so fein wird, dafs er sich in längerer Zeit nicht vollständig absetzt und sehr leicht durch das Filtrum geht. Man thut dann am besten, ihn sich während einiger Tage ruhig senken zu lassen, die überstehende, noch trübe Flüssigkeit abzugiefsen, und ihn dann auf ein Filtrum zu bringen, um ihn weiter auszuwaschen.

Das auf diese Weise erhaltene ochergelbe Pulver enthielt nur Kali, Wasser, Wismuthoxyd und Wismuthsuperoxyd. Von der Abwesenheit jeder Chlorverbindung, auch der chlorigen Säure, überzeugte ich mich durch Schmelzen einer Probe desselben mit chlorfreiem kohlensauren Natron, Auskochen der geschmolzenen Masse und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der erhaltenen, vorher mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit. Wenn man es mit Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. übergiefst, so entweicht keine unterchlorige Säure, und wenn man nicht erwärmt, so ist auch keine Gasentwicklung zu bemerken. Wird der Niederschlag, der aber vollkommen ausgewaschen seyn mufs, weil ein Rückhalt von Chlorkalium beim Zusatz von Salpetersäure die Bildung von Chlorwasserstoffsäure, und daher die Zersetzung des Wismuthsuperoxyds zur Folge haben würde, sehr gelinde und wiederholentlich mit dieser Salpetersäure digerirt, so ist man im Stande alles Kali und alles Wismuthoxyd aufzulösen, während reines Wismuthsuperoxyd zurückbleibt. Beim Auswaschen desselben ist es gut, nicht sogleich die starke Säure mit reinem Wasser abzuwaschen, sondern erst verdünntere Salpetersäure, zu der man nach und nach immer mehr Wasser setzt, und dann erst reines Wasser anzuwenden, um die Fällung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds zu verhindern.

Das so erhaltene Superoxyd ist im feuchten Zustande dunkel braunroth, nach dem Trocknen aber bildet es

Digitized by Google

ein sehr feines wolliges Pulver von der Farbe des Eisenoxydhydrats. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es augenblicklich unter starker Chlorentwicklung gelöst. Ist die Säure verdünnt, so scheidet sich zugleich basisches Chlorwismuth ab. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus schon in der Kälte Sauerstoff, wobei sich Wärme erzeugt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt darauf auflösend, aber erst nach langem Kochen. Durch sehr langes Kochen mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und darüber wird es unter Sauerstoffentwicklung aufgelöst; in der Kälte löst es Salpetersäure gleich auf, wenn zu der Mischung eine Auflösung von schwefliger Säure in Alkohol gesetzt wird. Um es auf einen Gehalt von Chlor zu prüfen, kann man es also in Salpetersäure mittelst dieser Lösung auflöslich machen.

Ich habe das Wismuthoxyd auf die angeführte Weise drei Mal dargestellt, und jedesmal eine Probe davon mit gleichem Resultate analysirt. Eben so untersuchte ich ein Wismuthsuperoxyd, das mit kochender Essigsäure, statt mit Salpetersäure, ausgewaschen war, aber nicht, wie Thomson es gethan hatte, mit verdünnter, sondern mit grofsen Massen starker Essigsäure. Seine Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen mit denen der übrigen untersuchten Quantitäten überein, nur enthielt es noch Spuren von Kali. Die Methode der Analyse war folgende.

Das bei 100° getrocknete Pulver wurde auf einem Glasschiffchen in ein an beiden Enden offnes Rohr gebracht, und in einem Strom von atmosphärischer Luft geglüht. Das darin enthaltene Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen und gewogen. Eben so wurde das Glasschiff mit dem zurückgebliebenen Wismuthoxyd gewogen, und der Gewichtsverlust desselben nach Abzug des Wassers als Sauerstoff in Berechnung gebracht. Darauf wurde das erhaltene Wismuthoxyd in demselben Rohr im Wasserstoffgasstrom geglüht, und der dar-

Digitized by Google

darin enthaltene Sauerstoff durch das gebildete Wasser, welches in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde, bestimmt. Zur Controle wurde das rückständige Metall gewogen, und endlich noch auf einen Gehalt an Kali untersucht, wiewohl vergebens, wenigstens bei den Proben, die durch Salpetersäure ausgewaschen waren.

I. 0,9504 Grm. Wismuthsuperoxyd gaben, im Luftstrom erhitzt, 0,008 Grm. Wasser und 0,910 Grm. Wismuthoxyd. Der Verlust beträgt 0,0324 Grm. Das zurückgebliebene Wismuthoxyd gab, in Wasserstoff geglüht, 0,814 Grm. Metall und 0,1096 Grm. Wasser, was 0,0974 Grm. Sauerstoff entspricht.

II. 1,5325 Grm. gaben 0,017 Grm. Wasser und 1,465 Grm. Wismuthoxyd. Daraus ergiebt sich ein Sauerstoffverlust von 0,0505 Grm. Das Wismuthoxyd gab, in Wasserstoff geglüht, 1,315 Grm. Wismuth und 0,1693 Grm. Wasser, woraus der Sauerstoff zu 0,1505 Grm. berechnet wird.

III. 1,333 Grm. gaben 0,016 Grm. Wasser, und 1,2742 Grm. Wismuthoxyd, hatten daher durch Glühen 0,0428 Grm. Sauerstoff verloren. Durch Glühen des Wismuthoxyds in Wasserstoff wurden erhalten 1,1405 Grm. Wismuth und 0,149 Grm. Wasser oder 0,1324 Grm. Sauerstoff.

IV. 0,9496 Grm. durch Kochen mit starker Essigsäure erhaltenen Wismuthsuperoxyds gaben 0,0105 Grm. Wasser und 0,9098 Grm. Wismuthoxyd. Der Verlust an Sauerstoff betrug also 0,0293 Grm. Das im Wasserstoffgas geglühte Wismuthoxyd gab 0,1065 Grm. Wasser oder 0,0947 Grm. Sauerstoff; auf dem Glasschiff blieben 0,8213 Grm. zurück, die aber aus Wismuth und Kali bestanden. Denn als dieser Rückstand mit Salpetersäure gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wurde, erhielt ich einen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,878 Grm. Wismuthoxyd hinterliefs. Diefs entspricht nur 0,789 Grm. Wismuth; es mufsten also noch

Digitized by Google

0,0323 Grm. Kali auf dem Glasschiff zurückgeblieben seyn. Qualitativ konnte das Kali auch nachgewiesen werden; eine quantitative Bestimmung schien mir aber nutzlos zu seyn, weil das Glasschiff durch dasselbe angegriffen war.

Ich stelle hier die Resultate der Analysen, auf 100 Theile angewendeter Substanz berechnet, zusammen.

	I.	II.	III.	IV.
Wismuthoxyd	95,75	95,60	95,59	95,81
Sauerstoff	3,41	3,29	3,21	3,09
Wasser	0,84	1,11	1,20	1,10
	100	100	100	100.

Der aus 100 Th. Wismuthsuperoxyd durch Glühen an der Luft erhaltene Rückstand bestand aus:

	I.	II.	III.	IV.
Wismuth	85,65	85,81	85,56	83,09
Sauerstoff	10,25	9,79	9,93	9,97
Kali				3,40
	95,90	95,60	95,49	95,86.

Vergleicht man die Menge des durch blofses Glühen ausgetriebenen Sauerstoffs mit dem, aus dem rückständigen Oxyde durch Wasserstoff entfernten, in Gestalt von Wasser gewogenen, so ist das Verhältnifs von 1 : 3 in die Augen fallend. Das Superoxyd enthält also nur $\frac{1}{3}$ vom Sauerstoffgehalt des Oxyds mehr Sauerstoff als dieses.

Die Zusammensetzung des Wismuthsuperoxyds wäre also folgende:

	Berechnet.		Atomgewicht.
Wismuth	86,93	Bi	1330,377
Sauerstoff	13,07	2O	200
	100	Bi	1530,377.

Berechnet man nach den obigen Zahlen die Zusam-

Digitized by Google

mensetzung des reinen Superoxyds nach Abzug des Wassers und des Kalis, so erhält man folgende Werthe:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Wismuth	86,25	86,77	86,69	86,42	86,93	Bi
Sauerstoff	13,75	13,23	13,31	13,38	13,07	2O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Nimmt man das Atomgewicht des Wismuths zu 1330,377 an, so ist also die Formel des Wismuthsuperoxyds $\dot{B}i$. Wollte man 886,918 als das richtige Atomgewicht gelten lassen, so würde die Formel $3Bi + 4O$ oder $\dot{B}i + Bi$ seyn.

Das beim Durchleiten von Chlor durch eine höchst concentrirte Kalilösung, in der Wismuthoxyd aufgeschwemmt war, erhaltene ochergelbe Pulver, schien sich als ein Gemenge der analytischen Untersuchung zu entziehen. Dennoch ist es mir gelungen seine Zusammensetzung unzweifelhaft nachzuweisen. Es besteht nämlich aus einem Gemenge von Wismuthoxyd mit einer Verbindung, die Wismuthsuperoxyd, Kali und Wasser enthält.

Die Untersuchung geschah auf folgende Weise: Durch Glühen der Substanz in einem Strome von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft wurde das Wasser und der das Superoxyd constituirende Sauerstoff bestimmt. Daraus konnte die Quantität des Superoxyds selbst berechnet werden. Der Rückstand im Schiffchen wurde darauf in Salpetersäure aufgelöst, mit Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt und das in der filtrirten Flüssigkeit enthaltene Kali als schwefelsaures Salz bestimmt. Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Quantitäten dieser Substanz gaben folgende Resultate.

I. 1,7525 Grm. gaben 0,080 Grm. Wasser; im Schiffchen blieben 1,631 Grm. zurück. Es waren also 0,0415 Grm. Sauerstoff ausgetrieben worden. Dieſs be-

Digitized by Google

trägt 4,57 Proc. Wasser und 2,37 Proc. Sauerstoff. Der Rückstand im Schiffchen gab 1,5165 Grm. Wismuthoxyd und 0,2348 Grm. schwefelsaures Kali. Dieſs beträgt 0,127 Grm. Kali oder 7,24 Proc.

II. Aus 0,9316 Grm. erhielt ich 0,051 Grm. oder 5,47 Proc. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,8545 Grm. zurück. Der Verlust an Sauerstoff betrug also 0,0261 Grm. oder 2,80 Proc. Der Rückstand im Schiffchen gab 0,7805 Grm. Wismuthoxyd und 0,143 Grm. schwefelsaures Kali, das heifst 8,30 Proc. Kali.

Berechnet man nach der erhaltenen Menge Sauerstoff die Menge des Wismuthsuperoxyds nach der oben dafür aufgestellten Formel, so erhält man in der ersten Analyse 72,54 Proc., in der zweiten 85,70 Proc.

Die Substanz bestand also aus:

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff
Wismuthsuperoxyd	72,54	9,48	85,70	11,20
Kali	7,23	1,23	8,30	1,41
Wasser	4,57	4,06	5,47	4,86
Wismuthoxyd	15,66		0,53	
	100		100,00.	

Der Sauerstoffgehalt des Wismuthsuperoxyds verhält sich also zu dem des Kalis und Wassers wie 8 : 1 : 3. Die Formel wird also seyn: $\ddot{B}i^4\dot{K} + 3\dot{H}$ oder $\ddot{B}i\dot{K} + 3\ddot{B}i\dot{H}$.

Was den Wassergehalt betrifft, so könnte man der Meinung seyn, dafs beim Glühen der Substanz das Kali eine gewisse Quantität desselben gebunden hätte, dafs also die gefundene Menge zu gering sey. Dem ist aber nicht so, denn die Summe des aus dem Rückstand im Schiffchen erhaltenen Wismuthoxyds und Kalis war nicht geringer als der Rückstand selbst, sondern im Gegentheil, sie war etwas höher. Es mufste also bei der Gegenwart von Wismuthoxyd alles Wasser aus dem Kali ausgetrieben seyn.

Digitized by Google

Für die Richtigkeit obiger Formel bürgen die beiden angeführten Analysen besonders deswegen, weil sie bei einer Beimengung von verschiedenen Quantitäten Wismuthoxyd dennoch dasselbe Resultat gegeben haben.

Berechnet man die gefundenen Mengen des Wismuthoxyds auf 100 Theile, so erhält man:

	I.	II.	Berechnet.
Wismuthsuperoxyd	86,01	86,16	86,84
Kali	8,57	8,34	8,37
Wasser	5,42	5,50	4,79
	100,00	100,00	100,00.

Aus der Untersuchung dieser Verbindungen geht deutlich hervor, dafs die Zusammensetzung des Wismuthoxyds nicht durch die Formel $\dot{Bi}$ ausgedrückt werden darf. Denn in diesem Falle würde die des Wismuthsuperoxyds $= 3\dot{Bi} + 4O$ oder $\dot{Bi} + \ddot{Bi}$ seyn, die, wenn sie auch an sich möglich ist, doch damit sich nicht vereinigen läfst, dafs das Superoxyd mit Kali eine constante zusammengesetzte Verbindung eingeht. Nimmt man dagegen an, das Wismuthoxyd bestehe aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff, so ist die Formel für das Superoxyd $\ddot{Bi}$, also der des Zinnoxyds, der Titansäure, des Mangansuperoxyds, des braunen Bleisuperoxyds ganz analog. Dafür sprechen auch seine Eigenschaften, die es einerseits den Superoxyden an die Seite stellen, andererseits den schwachen Metallsäuren. Bei Berechnung der Zusammensetzung derjenigen Salze des Wismuths, deren Untersuchung weiter unten folgt, werde ich daher als Atomgewicht des Wismuths die Zahl 1330,377 zum Grunde legen.

Bei der Darstellung des Wismuthsuperoxyds wendete ich ein gelbes Wismuthoxyd an, das durch Kochen von Kalihydrat mit salpetersaurem Wismuthoxyd bereitet war. Fällt man das Wismuth mit Ammoniak, so be-

Digitized by Google

kommt man bekanntlich ein Wismuthoxyd von weifser Farbe. Es ist das Hydrat, das durch Kochen nicht das Wasser verliert. Setzt man aber noch kaustisches Kali hinzu und dampft ein, so wird auch dieser Niederschlag gelb. Diese Erscheinung ist schon lange bekannt. Ich fand sie zuerst bei Jacquelain [1]) erwähnt; Frémy [2]) thut derselben gleichfalls Erwähnung, und erklärt sie ganz richtig dadurch, dafs durch das Kochen mit Kali dem Wismuthoxydhydrat, eben so wie dem Kupferoxydhydrat das Wasser entzogen wird, also gelbes Wismuthoxyd entsteht. Er erwähnt aber nicht der Versuche, die er zum Beweise dieser Behauptung angestellt haben mag; es scheint mir daher nicht überflüssig, die meinigen anzuführen, zumal sie schon früher angestellt wurden, als mir Frémy's Abhandlung zu Gesicht gekommen war.

I. 1,548 Grm. durch Kali auf die angegebene Art gefällten, vorher bei 100° getrockneten Wismuthoxyds verloren durch Glühen 0,0065 Grm. oder 0,42 Proc.

II. 1,842 Grm. einer von Neuem dargestellten Quantität des gelben Oxyds verloren beim Glühen 0,010 Grm. oder 0,54 Proc. ihres Gewichts.

Dieser geringe Glühverlust möchte wohl theils mangelhaftem Austrocknen, theils dem Umstande zugeschrieben werden können, dafs das Hydrat nicht hinreichend mit kaustischem Kali gekocht war, in welchem letzteren Falle das Oxyd noch durch eine geringe Quantität des Hydrats verunreinigt seyn konnte. Kali hatte das so erhaltene Oxyd nicht aufgenommen, wovon ich mich gleichfalls durch einen Versuch überzeugte.

Von den Salzen sind bisher nur die salpetersauren und das basische Chlorwismuth Gegenstände genauerer Untersuchungen gewesen. Es schien mir daher wichtig, auch in ihrer Constitution Gründe zu suchen für eine

1) *Annales de chimie et de physique, T. LXVI, p.* 113

2) *Journal de chimie et de pharmacie. Januar* 1843. *p.* 30.

Digitized by Google

oder die andere Ansicht von der Zusammensetzung des Wismuthoxyds.

1) Chlorwismuth.

Man erhält es, wie Berzelius schon anführt, auf nassem Wege, wenn Wismuthoxyd in Salzsäure aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wird. Die so erhaltenen Krystalle liefsen sich in meinen Versuchen nicht so von der Mutterlauge absondern, dafs man von der Analyse irgend ein Resultat hätte erwarten können. Durch Pressen mit Fliefspapier liefs sich die Mutterlauge nicht scheiden, weil sie von ihm nicht aufgenommen wurde. Durch Abtropfenlassen der Krystalle konnte auch keine vollkommene Sonderung derselben erzielt werden, weil sie Feuchtigkeit anzogen und zerflossen.

Ich zog es daher vor, das Chlorwismuth auf trocknem Wege darzustellen, um es zu analysiren. Zu dem Ende leitete ich trocknes Chlorgas über metallisches, in einem an beiden Enden offnen Rohr befindliches Wismuth, und erhitzte dieses, nachdem es sich ganz mit Chlor gefüllt hatte. Das erhaltene Chlorwismuth wurde nach einer Stelle hin mit Hülfe einer kleinen Spirituslampe zusammengetrieben, das in dem Rohr enthaltene Chlorgas nach dem Erkalten desselben durch einen Strom von atmosphärischer Luft ausgetrieben, und das Rohr darauf hinter und vor dieser Stelle abgeschmolzen. Es wurde nun gewogen, das Chlorwismuth mit Wasser ausgespült und darauf das leere Rohr gewogen, so dafs auf diese Weise die Quantität der zur Untersuchung angewendeten Substanz bestimmt werden konnte. Die Analyse dieser Verbindung geschah nicht auf die Weise, dafs sie in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus der durch schwefelsaures Kupferoxyd von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen wurde, weil ich beim Untersuchen des basischen Chlorwismuths bemerkt

Digitized by Google

hatte, dafs, da es nicht in verdünnter, sondern nur in ziemlich starker Salpetersäure sich auflöst, ein Verlust von Chlor bei dieser Operation nicht zu vermeiden ist. Ich kochte vielmehr das Salz mit reinem kaustischen Kali stark ein, filtrirte das abgeschiedene Wismuthoxyd ab und fällte in der durch Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd. Ehe ich aber diese Methode zur quantitativen Scheidung des Wismuths vom Chlor anwandte, überzeugte ich mich von ihrer Genauigkeit dadurch, dafs ich vorher getrocknetes basisches Chlorwismuth mit Kali auf diese Weise kochte, abfiltrirte und den Niederschlag auswusch. Sobald das Waschwasser frei von Chlor abfloſs, wurde der auf dem Filtrum befindliche Niederschlag auf einen Chlorgehalt geprüft, aber er zeigte sich vollkommen frei davon.

Die Analysen des Chlorwismuths gaben folgende Resultate:

I. 1,103 Grm. Chlorwismuth gaben 0,8117 Grm. Wismuthoxyd und 1,4965 Grm. Chlorsilber.

II. Aus 0,792 Grm. erhielt ich 0,589 Grm. Wismuthoxyd und 1,0688 Grm. Chlorsilber.

In 100 Th. Chlorwismuth waren demnach enthalten:

	I.	II.	Berechnet.	
Wismuth	66,13	66,83	66,71	Bi
Chlor	33,47	33,28	33,29	3 Cl
	99,60	100	100.	

Die Formel für das auf trocknem Wege erhaltene Chlorwismuth ist also $BiCl^3$.

2) Chlorwismuth mit Wismuthoxyd.

Von diesem Salze haben wir schon Analysen von Phillips und von Jacquelain, welche, was den Wassergehalt betrifft, verschiedene Formeln für dasselbe aufstellen, während beide das Verhältnifs des Chlors, Wismuths und Sauerstoffs gleich angeben. Jener stellt die

Digitized by Google

Formel $2\dot{Bi} + Bi\dot{Cl} + \dot{H}$ dafür auf; dieser hält es für wasserfrei und giebt ihm die Formel $2\ddot{Bi} + Bi\dot{Cl}^3$.

Ich analysirte sowohl das aus dem trocknen Wismuthchlorid durch Wasser, als auch das aus einer Lösung von Wismuthoxyd in Salzsäure durch Verdünnen desselben, und das aus einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit einer Kochsalzlösung durch Zusatz von Wasser gefällte basische Salz. Alle drei zeigten mir dieselbe Zusammensetzung.

Die unter No. I aufgeführte Analyse wurde auf die Weise ausgeführt, dafs die Substanz in Salpetersäure gelöst, das Wismuth mit Schwefelwasserstoff gefällt, und in der durch schwefelsaures Kupferoxyd von diesem Reagenz befreiten Flüssigkeit das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen wurde.

Da ich aber vermuthete, bei dieser Methode möchte ein geringer Verlust an Chlor nicht vermieden werden können, so wendete ich zu den übrigen Analysen eine andere Methode an, und es ist mir gelungen, dadurch die Richtigkeit jener Vermuthung darzuthun. Ich bestimmte das Chlor durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, Auslaugen mit Wasser, und Fällen der durch Salpetersäure schwach angesäuerten Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Wismuthoxyd aber fällte ich aus der salpetersauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, löste das entstandene Schwefelwismuth in Salpetersäure wieder auf und fällte das Wismuthoxyd mit kohlensaurem Ammoniak. Auch die Quantität des Wassers habe ich durch besondere Versuche zu bestimmen gesucht, und zwar auf dieselbe Weise, wie man es in denjenigen schwefelsauren Verbindungen bestimmt, die durch Glühen etwas oder alle Schwefelsäure verlieren, nämlich durch Glühen der Substanz mit Bleioxyd. Freilich war es nöthig nicht zu heftig zu glühen, weil dadurch leicht etwas Chlorblei verflüchtigt werden könnte. Ich versuchte daher jedesmal, ob die mit Bleioxyd ge-

Digitized by Google

glühte Substanz durch ein mehrmaliges stärkeres und anhaltenderes Glühen noch an Gewicht verlöre. In beiden Fällen konnte ich keinen ferneren Gewichtsverlust bemerken. Zu den Analysen war das Salz bei 100° getrocknet worden.

Die Untersuchungen gaben folgende Zahlen:

I. Aus 0,602 Grm. basischen Chlorwismuths erhielt ich 0,5335 Grm. Wismuthoxyd und 0,299 Grm. Chlorsilber.

II. 0,796 Grm. gaben 0,4275 Grm. Chlorsilber.

III. 0,7765 Grm. gaben 0,6853 Grm. Wismuthoxyd.

IV. 0,526 Grm. gaben 0,2835 Grm. Chlorsilber.

V. 0,5763 Grm. gaben 0,5123 Grm Wismuthoxyd.

VI. 0,801 Grm. gaben 0,431 Grm. Chlorsilber.

VII. Aus 0,947 Grm. des Salzes wurden durch Glühen mit Bleioxyd 0,0127 Grm. Wasser ausgetrieben.

VIII. Auf dieselbe Weise behandelt verloren 1,1435 Grm. 0,012 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wismuth	79,64	—	79,31	—	79,89
Chlor	12,25	13,24	—	13,28	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	—

	VI.	VII.	VIII.	Berechnet.	
Wismuth	—	—	—	79,64	6 Bi
Chlor	13,27	—	—	13,25	6 Cl
Sauerstoff	—	—	—	5,99	6 O
Wasser	—	1,34	1,05	1,12	H
				100.	

Wenn ich hier die beiden Analysen von Jacquelain hinzufüge, so geschieht das, um ihre Uebereinstimmung mit den meinigen zu zeigen. Er fand:

Digitized by Google

	I.	II.	Berechnet.
Wismuth	79,95	79,45	80,55
Chlor	13,45	13,30	13,40
Sauerstoff	6,60	7,24	6,05
	100,00	100,00	100,00.

Es ist klar, dafs Jacquelain's Analysen nicht von den meinigen abweichen, da sogar der von ihm gefundene Sauerstoffgehalt, obgleich er ihn nur aus dem Verluste berechnet hat, besonders in der zweiten Analyse mit der Summe des Sauerstoffs und Wassers, nach der von mir berechneten Formel gut übereinstimmt.

Auf trocknem Wege habe ich aber auch ein wasserfreies basisches Chlorwismuth erhalten. Als ich nämlich trocknes Chlorwismuth in einem Strom von Wasserstoffgas sublimirte, setzte sich, wie ich schon oben erwähnte, ohne Zweifel veranlafst durch eine geringe Verunreinigung des Wasserstoffgases mit atmosphärischer Luft, ein weifses Salz an den Wänden an, das sich nicht verflüchtigen wollte, sich auch bei der angewendeten Hitze nicht zersetzte.

0,3306 Grm. desselben gaben 0,2955 Grm. Wismuthoxyd und 0,1806 Grm. Chlorsilber. Dieſs beträgt in 100 Theilen;

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	80,33	80,55	6 Bi
Chlor	13,48	13,40	3 Cl
Sauerstoff	6,19	6,05	6 O
	100,00	100,00.	

3) Jodwismuth.

Ich unternahm die Untersuchung dieser Verbindung besonders in der Hoffnung, es werde sich ähnlich verhalten, wie das Schwefelwismuth, welches in starker Hitze Schwefel abgiebt, und zur Bildung des von Werther

Digitized by Google

entdeckten Schwefelwismuths Anlafs giebt. Diefs ist aber nicht der Fall; die Verbindung des Wismuths mit Jod, die dem Chlorwismuth analog zusammengesetzt ist, ist flüchtig, obgleich schwerer als dieses.

Wenn man ein Gemenge von fein gepulvertem metallischem Wismuth mit Jod in einem Kohlensäurestrom einer höheren Temperatur ausgesetzt, so sublimirt zuerst Jod ab, indem sich das Glasrohr mit den eigenthümlich violetten Dämpfen, welche es bildet, anfüllt. Sobald das überschüssige Jod ausgetrieben ist, erhält man durch stärkere Hitze ein rothbraunes Gas, das sich in dunkelgrünen metallisch glänzenden Flittern im Rohre wieder absetzt, welche, wenn sie noch Jod enthalten sollten, durch gelinde Hitze leicht von demselben befreit werden können. Dieses Salz ist in der Luft unveränderlich, und wird von Salzsäure mit gelber Farbe aufgelöst; Salpetersäure löst es auch auf, wobei sich die Flüssigkeit durch abgeschiedenes Jod dunkel färbt. Rührt man es mit Wasser an, so wird Jodwasserstoffsäure daraus ausgezogen, und ein basisches ziegelroth gefärbtes Salz bleibt unaufgelöst. Diefs ist höchst wahrscheinlich dasselbe Salz, welches entsteht, wenn man eine Auflösung von Wismuthoxyd durch Jodkalium und Zusatz von vielem Wasser niederschlägt. Es erzeugt sich ein in der Farbe ganz mit dem sublimirten Jodwismuth im gepulverten Zustande ähnlicher Niederschlag, der durch Waschen mit vielem Wasser, besonders kochendem, eine ziegelrothe Farbe annimmt.

Das Jodwismuth wurde durch Kochen mit Kalihydrat zerlegt. Doch mufste dieses bis zu einem ziemlich kleinen Volum eingedampft werden, wenn das Jod ganz an Kalium gebunden werden sollte. Dessen ungeachtet war das Wismuthoxyd bei meinen Versuchen nicht ganz frei von Jod. Es enthielt eine geringe Spur davon, so dafs, wenn es mit Salpetersäure versetzt wurde, eine geringe Menge violetter Dämpfe entwichen. Allein diese

Digitized by Google

Menge Jod war zu unbedeutend, um die in den Analysen gefundenen Zahlen sehr zu modificiren. Mehr Schwierigkeiten fand ich bei der Untersuchung des ziegelrothen basischen Jodwismuths. Dieses konnte weder durch kaustisches Kali, noch durch Eindampfen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron und schwaches Glühen vollständig zerlegt werden. Das Wismuthoxyd enthielt noch so viel Jod, dafs durch Zusatz von Salpetersäure die ganze Salzmasse davon schwarz wurde.

Das sublimirbare Jodwismuth gab bei der Untersuchung folgende Zahlen:

I. Aus 0,558 Grm. erhielt ich 0,227 Grm. Wismuth und 0,6623 Grm. Jodsilber.

II. 0,6058 Grm. gaben 0,2430 Grm. Wismuthoxyd und 0,710 Grm. Jodsilber.

Diefs beträgt in 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet.	
Wismuth	36,55	36,00	35,98	Bi
Jod	63,94	63,13	64,02	3J
	100,49	99,18	100,00.	

Die Formel für das Jodwismuth ist also BiJ^3.

3) Schwefelsaures Wismuthoxyd.

Es ist mir gelungen drei verschiedene schwefelsaure Salze des Wismuthoxyds, eins auf trocknem, die beiden andern auf nassem Wege darzustellen. Löst man Wismuthoxyd in Schwefelsäure auf und dampft zur Trockne ab, so ist kein Punkt zu bemerken, bei welchem man eine constante Verbindung erhalten zu haben hoffen darf. Erst wenn man stärker glüht, verändert sich die Masse, indem sie gelb wird, und hört nun auf Schwefelsäure in gröfserer Menge zu entwickeln. Dieses in der Hitze gelbe Salz hat die Eigenschaft, beim Erkalten vollkommen weifs zu werden. Durch heftiges Glühen verliert

Digitized by Google

es nach und nach immer mehr Schwefelsäure, und der Temperaturgrad, bei dem es gebildet wird, liegt nicht weit von dem, wo es schon wieder Schwefelsäure abgiebt, weshalb auch die Zahlen, die ich bei der Analyse gefunden habe, nicht so genau mit der Rechnung übereinstimmen, wie man es sonst wohl zu verlangen pflegt. Doch charakterisirt sich das Salz als eine eigenthümliche Verbindung durch die Eigenschaft, in der Hitze gelb zu werden. Man mufs also, um es einigermafsen von constanter Zusammensetzung zu erhalten, die zur Trockne abgedampfte Lösung von Wismuthoxyd in Schwefelsäure so lange einer möglichst gelinden Hitze aussetzen, bis die Masse gelb geworden ist.

In Wasser ist dieses Salz nicht löslich, wird aber durch Salpetersäure und Schwefelsäure aufgelöst. Um es zu analysiren, wurde die salpetersaure Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und die Schwefelsäure aus der abfiltrirten, mit Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit mit Chlorbaryum niedergeschlagen.

I. Ich erhielt aus 0,772 Grm. desselben 0,6553 Grm. Wismuthoxyd und 0,3397 Grm. schwefelsaure Baryterde.

II. Ferner gaben 0,552 Grm. desselben 0,478 Grm. Wismuthoxyd und 0,2143 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Diefs giebt, in Procenten berechnet:

	I.	II.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	84,88	86,59	85,52	$\dot{\ddot{B}}i$
Schwefelsäure	15,12	13,34	14,48	$\ddot{S}$
	100,00	99,93	100,00.	

Das Salz erhält also die Formel $\ddot{S}\,\dot{\ddot{B}}i$.

Auf nassem Wege erhält man ein in Nadeln krystallisirtes schwefelsaures Salz, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich in kleinen feinen, nur unter dem Mikroskope als solche erkennbaren Nadeln ab. Es wird durch Glühen unter Verlust von

Digitized by Google

Wasser und Schwefelsäure in das oben angeführte Salz verwandelt. In Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist es löslich. Wasser aber zersetzt es, indem es Schwefelsäure daraus auszieht, welches wiederum eine geringe Menge des schwefelsauren Salzes auflöst, während ein basischeres Salz zurückbleibt. Deshalb darf es bei seiner Darstellung nicht mit Wasser ausgewaschen werden. Man muſs es, um es von der Mutterlauge zu trennen, zwischen Fliefspapier sorgfältig abpressen.

Dieses Salz gab folgende Resultate bei den Analysen, die eben so wie bei dem vorigen ausgeführt wurden.

I. 0,6515 Grm. gaben 0,4456 Grm. Wismuthoxyd und 0,451 Grm. schwefelsaure Baryterde.

II. Aus 0,702 Grm. dieses Salzes erhielt ich 0,480 Grm. Wismuthoxyd und 0,4934 Grm. schwefelsaure Baryterde.

III. 0,8295 Grm., einer besonders dargestellten Portion dieses Salzes entnommen, gaben 0,582 Grm. schwefelsaure Baryterde; 1,4985 Grm. desselben Salzes 1,0246 Grm. Wismuthoxyd, und endlich gaben 1,0685 Grm. 0,086 Grm. Wasser.

IV. 0,7205 Grm. erlitten, mit Bleioxyd geglüht, einen Verlust von 0,059 Grm. Wasser.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	68,40	68,36	68,38	—	68,85	$\ddot{B}i$
Schwefelsäure	23,79	24,16	24,12	—	23,30	$2\ddot{S}$
Wasser	7,81	7,48	8,05	8,19	7,85	$3\dot{H}$
	100	100	100,55	8,19	100,00.	

Dieses Salz ist also ein basisches, obgleich es aus einer sauren Lösung krystallisirt ist. Um ein neutrales Salz zu erhalten, versetzte ich eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in wenig Salpetersäure mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwe-

Digitized by Google

felsäure. Es schied sich in diesem Falle ein Salz aus, das, unter dem Mikroskope betrachtet, gleichfalls aus feinen Nadeln zu bestehen schien. Es wurde von der Flüssigkeit so viel als möglich befreit und auf einen Ziegelstein gelegt, in welchen die Mutterlauge nach und nach einzog. Nach 14 Tagen wurde das Salz wie die vorigen analysirt.

Es gab folgende Resultate:

I. Aus 0,4793 Grm. desselben erhielt ich 0,3240 Grm. Wismuthoxyd und 0,3585 Grm. schwefelsaure Baryterde.

II. 0,2655 Grm. gaben 0,1812 Grm. Wismuthoxyd und 0,190 Grm. schwefelsaure Baryterde.

III. Aus 0,5195 Grm. eines durch Abdampfen einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure bis zur Entwicklung von schwefelsauren Dämpfen dargestellten Salzes erhielt ich 0,354 Grm. Wismuthoxyd und 0,3445 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	67,60	68,25	68,14	68,85	$\dddot{B}i$
Schwefelsäure	25,71	24,60	23,72	23,30	$2\ddot{S}$
Wasser	6,69	7,15	8,14	7,85	$3\dot{H}$
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Wenn diese Zahlen nicht so genau mit der Berechnung übereinstimmen, wie man es gewöhnlich verlangt, so liegt dieſs in der Schwierigkeit, das Salz von aller anhaftenden Säure zu befreien.

Das Resultat aber dieser Analysen ist unzweifelhaft, daſs auf nassem Wege kein neutrales schwefelsaures Salz erhalten werden kann. Es ist das aus concentrirter Schwefelsäure krystallisirte Salz dem aus verdünnteren Lösungen sich abscheidenden gleich zusammengesetzt.

Wird

Digitized by Google

Wird dieses Salz mit Wasser ausgewaschen, so bleibt, wie schon erwähnt, ein basischeres Salz zurück, das aber schwer von solcher Zusammensetzung erhalten wird, dafs sie genau einem stöchiometrischen Verhältnifs entspricht. Selbst nach wiederholtem Auskochen war es mir nicht möglich es so weit zu bringen, dafs die Waschflüssigkeit keine Schwefelsäure mehr enthielt. Dennoch möchten die hier folgenden Analysen seine Formel hinreichend feststellen.

Zwei zu verschiedenen Zeiten so dargestellte Quantitäten des Salzes gaben folgende Zahlen:

I. Aus 1,008 Grm. erhielt ich 0,1073 Grm. Wismuthoxyd und 0,4267 Grm. schwefelsaure Baryterde.

II. 1,1605 Grm. des Salzes gaben 0,9257 Grm. Wismuthoxyd und 0,4855 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Die Rechnung ergiebt hieraus:

	I.	II.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	80,09	79,77	80,30	$\dddot{Bi}$
Schwefelsäure	14,55	14,38	13,59	$\dddot{S}$
Wasser	5,36	5,85	6,11	$2\dot{H}$
	100,00	100,00	100,00.	

Wenn auch die gefundenen Zahlen mit der Berechnung nicht vollkommen übereinstimmen, so ist dennoch wohl die Formel $\dddot{Bi}\dddot{S} + 2\dot{H}$ die richtige für dieses Salz. Einen Ueberschufs von Schwefelsäure mufste die Analyse geben, weil durch Wasser noch immer Spuren davon aus dem Salze ausgewaschen werden konnten. In dieser Verbindung ist also das Verhältnifs der Schwefelsäure zum Wismuthoxyde dasselbe, wie in dem, durch gelindes Glühen erhaltenen schwefelsauren Salze; sie enthält aber zwei Atome Wasser.

Digitized by Google

4) Schwefelsaures Wismuthoxyd-Kali.

Versetzt man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit einer Lösung von neutralem oder saurem schwefelsauren Kali, so erhält man einen Niederschlag, der Kali in seiner Zusammensetzung enthält. Schwefelsaures Natron giebt einen ähnlichen Niederschlag nicht. Unter verschiedenen Umständen habe ich dieses Salz von verschiedener Zusammensetzung gefunden. Besonders schien die Concentration der Flüssigkeit und die Quantität des angewendeten schwefelsauren Kalis dabei von Einfluſs zu seyn. Wurde eine concentrirte Lösung des Wismuthoxydsalzes und das schwefelsaure Kali in starkem Ueberschuſs angewendet, so erhielt ich ein Salz von ziemlich constanter Zusammensetzung. Da es aber, weil es durch Wasser zersetzt wird, nur durch Abpressen von der Mutterlauge befreit werden konnte, so ist eine genaue Uebereinstimmung der Resultate der Analysen sowohl unter sich, als mit der Berechnung nicht zu erwarten. Das Salz wurde zum Theil auf die Weise analysirt, daſs die salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das abgeschiedene Schwefelwismuth auf die gewöhnliche Weise in Wismuthoxyd verwandelt wurde, und daſs aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure abgeschieden, und das schwefelsaure Kali zur Trockne eingedampft und nach der gewöhnlichen Methode geglüht wurde. Ich fand aber später, daſs das Wismuthoxyd in der salpetersauren Lösung des Salzes eben so gut mit kohlensaurem Ammoniak vom Kali und von der Schwefelsäure abgeschieden werden konnte, weshalb ich von da an diese bequemere Methode vorzog.

Jede der folgenden Analysen wurde mit einer besonders dargestellten Quantität des Salzes angestellt.

Ich erhielt folgende Zahlen in Procenten ausgedrückt:

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	36,42	36,30	37,44	35,44	35,79	38,26	$\dddot{Bi}$
Schwefelsäure	39,09	38,86	39,36	39,16	39,35	38,86	$\dot{S}^6$
Kali	24,32		23,81		24,73	22,88	$\dot{K}^3$
	99,83		100,61		99,87	100,00.	

Das Salz hat demnach folgende Formel: $\dddot{S}^3\dddot{Bi}+3\dot{S}\dot{K}$, enthält also das neutrale Salz, welches für sich nicht dargestellt werden konnte, in seiner Zusammensetzung.

Aus verdünnten Lösungen des Wismuthoxyds habe ich Niederschläge mittelst schwefelsauren Kalis erhalten, die nicht stets dieselbe Zusammensetzung zeigten. Ich bin daher zweifelhaft, ob sie bestimmte Verbindungen waren, oder nur Gemenge verschiedener Salze, wenn ich auch zwei Mal ein Salz erhielt, dessen Zusammensetzung stöchiometrischen Verhältnissen sehr nahe kam. Ich erhielt nämlich folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	49,54	48,13	47,31	$\dddot{Bi}$
Schwefelsäure	31,79	32,05	32,04	$4\dot{S}$
Kali	17,28	16,96	18,85	$2\dot{K}$
Wasser (Verlust)	1,39	2,86	1,80	$\dot{H}$
	100,00	100,00	100,00.	

Diesem Salze würde also die Formel $\dddot{S}^2\dddot{Bi}+2\dot{S}\dot{K}+\dot{H}$ zugeschrieben werden müssen. Es wäre dem von Maus entdeckten Doppelsalze von schwefelsaurem Kali mit halb basisch schwefelsaurem Eisenoxyd analog zusammengesetzt, nur fehlen bei ihm an dieser Zusammensetzung 5 Atome Wasser.

5) Salpetersaures Wismuthoxyd.

Das neutrale Salz ist hinreichend bekannt, so dafs ich nicht nöthig habe, über seine Darstellung und seine Eigenschaften zu sprechen. Doch will ich der Versuche

Digitized by Google

Erwähnung thun, wodurch ich seine Zusammensetzung zu bestimmen suchte, und die hauptsächlich dazu dienen sollten, eine sichere und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure in dem basischen Salze aufzufinden.

Das zur Analyse bestimmte Salz kann nicht in der Wärme getrocknet werden. Es verliert dabei Wasser und selbst Salpetersäure. Man mufs sich daher begnügen es lufttrocken anzuwenden. Der Rückstand beim Glühen betrug in drei Versuchen 49,14; 48,65; 49,03 Proc. Die Salpetersäure suchte ich mit kaustischem oder salpetersaurem Baryt, kaustischem oder kohlensaurem Kalk, welche letztere eigends dazu chemisch rein dargestellt wurden, nach der bekannten Methode abzuscheiden, konnte aber auf diese Weise zu keinem genauen Resultate kommen.

Mittelst kaustischem Baryt fand ich in drei Versuchen 38,38; 32,04; 31,30 Proc. Salpetersäure, mit kaustischem Kalk 30,5 und 31,7 Proc., mit kohlensaurem Baryt 32,04 Proc., mit kohlensaurem Kalk 30,54 Proc. Salpetersäure.

Versuche mit kohlensaurem Ammoniak, das Wismuth abzuscheiden und die Salpetersäure durch ihr Ammoniaksalz zu bestimmen, gelangen gleichfalls nicht, wegen der leichten Zersetzbarkeit und Löslichkeit des salpetersauren Ammoniaks. Ich erhielt in zwei Versuchen 31,35 und 30,24 Proc. Salpetersäure.

Endlich kam ich auf den Gedanken, die Salpetersäure zu Stickstoff zu reduciren und als solchen zu messen, und die deshalb angestellten Versuche gaben endlich ein genügendes Resultat.

Sie geschahen auf folgende Weise:

Ein Apparat zur Kohlensäure-Entwicklung, der so eingerichtet war, dafs er vier bis fünf Stunden einen Strom von Kohlensäure lieferte, wurde mit einem langen Chlorcalciumrohr, und dieses mit dem ausgezogenen Ende eines Verbrennungsrohrs verbunden, welches zu-

Digitized by Google

nächst ein engeres Rohr mit der gewogenen Menge des salpetersauren Salzes enthielt, und weiterhin mit Kupferdrehspähnen angefüllt war, die zuerst in der Luft zur Entfernung organischer Substanzen, dann im Wasserstoffgase, um das gebildete Kupferoxyd zu reduciren, geglüht worden waren. Mit diesem Verbrennungsrohr wurde ein gewogenes Chlorcalciumrohr verbunden, und dieses wieder mit einem S-förmig gebogenen Rohr, welches unter Quecksilber tauchte. Die Operation geschah nun auf die Weise, dafs zuerst etwa zwei Stunden Kohlensäure durch den Apparat geleitet, dann das Kupfer in's Glühen gebracht, und endlich, nachdem eine, theils mit Quecksilber, theils mit einer Lösung von kaustischem Kali gefüllte graduirte Glasglocke über die Mündung des S-förmig gebogenen Rohrs gestellt worden war, das Rohr mit der zu untersuchenden Substanz nach und nach bis zum Glühen erhitzt wurde.

Bei der unter I. angeführten Analyse mifsglückte die Bestimmung der Salpetersäure. Auch war das Wasser, das sich in der Kugel des Chlorcalciumrohrs ansammelte, schwach sauer durch noch nicht vollständig zu Sauerstoff reducirte Salpetersäure, also das Gewicht desselben etwas zu hoch. Die Analyse, welche unter II. angeführt ist, glückte aber vollkommen.

I. 1,6963 Grm. neutralen salpetersauren Wismuthoxyds gaben 0,8295 Grm. Wismuthoxyd und 0,308 Grm. Wasser.

II. Aus 0,905 Grm. des Salzes erhielt ich 0,4435 Grm. Wismuthoxyd, 0,1568 Grm. Wasser und 66 Kubikcentimeter feuchten Stickgases bei 10° C. und 761 Millimeter Barometerstand. Diefs beträgt 0,0799 Grm. Stickstoff oder 0,3055 Grm. Salpetersäure.

Aus diesen Analysen ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Digitized by Google

	I.	II.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	48,90	49,01	49,31	$\dot{\dot{B}}i$
Salpetersäure	—	33,76	33,83	$3\dot{\dot{N}}$
Wasser	18,16	17,33	16,86	$9\dot{H}$
		100,10	100.	

Nachdem ich mich so von der Genauigkeit dieser analytischen Methode überzeugt hatte, wendete ich sie zur Untersuchung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds an, welches um so sicherer bestimmt werden konnte, weil es das Trocknen bei 100°, selbst bei 120° erträgt, ohne zersetzt zu werden; zwar habe ich bei meinen Versuchen sehr verschiedene Resultate erhalten, bin aber zu der Ueberzeugung gekommen, dafs dieselben nicht durch die zur Analyse des Salzes angewendeten Methode zu erklären sind, sondern dadurch, dafs durch Auswaschen mit Wasser das basische Salz noch mehr Salpetersäure verliert.

Von den unten aufgeführten neun Analysen sind die unter I. und II. angeführten mit Salzen ausgeführt worden, die ziemlich lange ausgewaschen worden waren. Unter No. III und IV findet man die Resultate der Analysen von nur ein Mal mit Wasser abgewaschenen Salzen. No. V war aus der sauren Lösung gefällt, und allein durch Filtration und Abpressen von der Flüssigkeit befreit. No. VI und VII durch Auskochen des gepulverten neutralen Salzes mit wenig Wasser, Filtration und Abpressen erhalten. No. VIII und IX waren aus der sauren salpetersauren Lösung dadurch erhalten, dafs sie mit möglichst wenig Wasser gefällt, und die Niederschläge abfiltrirt und ausgepreſst wurden. Jede zur Analyse angewendete Probe des Salzes war zu diesem Zwecke besonders bereitet worden. Vor dem Wägen wurden sie sämmtlich bei 100° bis 120° getrocknet, um nicht allein hygroscopisches Wasser, sondern auch die überschüssige Salpetersäure zu entfernen.

Digitized by Google

Ich führe der Kürze wegen die Resultate in Procenten berechnet an.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wismuthoxyd	81,92	80,29	80,74	81,92	79,92
Salpetersäure	—	15,67	15,10	15,34	17,85
Wasser	4,13	4,04	4,28	2,23	2,17
		99,90	100,12	99,49	99,94

	VI.	VII.	VIII.	IX.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	80,72	80,74	79,63	79,40	78,96	$\dot{\ddot{B}}i$
Salpetersäure	17,09	17,44	18,29	17,78	18,05	$\ddot{\dot{N}}$
Wasser	2,24	2,17	2,36	2,40	2,99	$\dot{H}$
	100,05	100,35	100,28	99,58	100.	

Nach Duflos Formel müfste das basisch salpetersaure Wismuthoxyd folgende Zusammensetzung haben:

	Berechnet.	
Wismuthoxyd	79,56	$4\dot{B}i$
Salpetersäure	13,64	$\ddot{\dot{N}}$
Wasser	6,80	$3\dot{H}$
	100,00.	

Es ist klar, dafs die von mir gefundenen Zahlen von diesen zu sehr abweichen, als dafs es gestattet wäre, Duflos Formel für das basisch salpetersaure Wismuthoxyd fernerhin als die richtige zu betrachten. Dagegen stimmen die Analysen der verschiedenen Salze von No. V bis IX, welche sämmtlich nicht mit Wasser ausgewaschen waren, so gut mit den nach der Formel $\dot{\ddot{B}}i\ddot{\dot{N}} + \dot{H}$ berechneten Zahlen, dafs ich keinen Anstand nehme, sie als die richtige anzusehen. Wird das Salz mit Wasser behandelt, so wird, wie ich schon erwähnte, Salpetersäure ausgewaschen, aber an deren Stelle Wasser aufgenommen, wie besonders aus den unter No. I, II und III aufgeführten Analysen hervorgeht.

Digitized by Google

Ich kann nicht unterlassen schliefslich darauf aufmerksam zu machen, dafs für die Genauigkeit der zur Analyse der salpetersauren Salze des Wismuths angewendeten Methode besonders noch der Umstand spricht, dafs in allen Versuchen die Summen der drei zu bestimmenden Stoffe höchstens um 0,5 Proc. von der Menge der angewendeten Substanz abweicht.

6) Kohlensaures Wismuthoxyd.

Wenn eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt wird, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der durch Kochen seine weifse Farbe nicht verliert. Er läfst sich gut auswaschen, wird durch Salzsäure und Salpetersäure unter Brausen aufgelöst, und durch Glühen in gelbes Wismuthoxyd verwandelt. Er ist, wenn bei seiner Darstellung die Mischung beider Auflösungen längere Zeit gekocht worden war, ganz frei von Salpetersäure und von Natron. Erhitzt man ihn in einem kleinen trocknen Glaskölbchen, so setzen sich geringe Spuren von Wasser an den Wänden ab. Dieser Niederschlag besteht also aus Kohlensäure, Wismuthoxyd und Spuren von Wasser. Es war deshalb sehr interessant ihn genau zu untersuchen, weil zu erwarten stand, dafs er die Anzahl der wasserfreien basischen Salze vermehren würde. Da nicht einmal die Schwefelsäure mit dem Wismuthoxyde ein neutrales Salz zu bilden vermag, so war wohl ein Gleiches von der Kohlensäure zu erwarten.

Dieses Salz wurde auf folgende Weise analysirt. Eine gewogene Quantität desselben wurde in einer kleinen Retorte, an welcher ein gewogenes Chlorcalciumrohr angebracht war, geglüht, so dafs reines Wismuthoxyd zurückblieb. Dieses wurde gewogen, so wie auch das vom Chlorcalcium aufgenommene Wasser. Der Verlust wurde als Kohlensäure in Rechnung gebracht. Auch

Digitized by Google

bei der Analyse dieses Salzes wendete ich besonders die Vorsicht an, zu jeder Analyse die Verbindung besonders darzustellen.

I. Aus 1,991 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes erhielt ich 1,8186 Grm. Wismuthoxyd und 0,0132 Grm. Wasser, also 0,1592 Grm. Kohlensäure.

II. 1,5883 Grm. gaben 0,0092 Grm. Wasser und 1,4545 Grm. Wismuthoxyd, enthielten also 0,1246 Grm. Kohlensäure.

III. 0,567 Grm. gaben 0,518 Grm. Wismuthoxyd.

IV. Aus 1,164 Grm. erhielt ich 1,0675 Grm. Wismuthoxyd und 0,011 Grm. Wasser. Das Salz enthielt also 0,0855 Grm. Kohlensäure.

V. 1,417 Grm. bestanden aus 1,2983 Grm. Wismuthoxyd, 0,1045 Grm. Kohlensäure und 0,0142 Grm. Wasser.

VI. 2,3185 Grm. gaben 2,1064 Grm. Wismuthoxyd, 0,1976 Grm. Kohlensäure und 0,0145 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt führen diese Analysen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Wismuthoxyd	91,34	91,58	91,36	91,71
Kohlensäure	8,00	7,84	—	7,34
Wasser	0,66	0,58	—	0,95
	100,00	100,00		100,00.

	V.	VI.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	91,62	90,85	91,50	$\dddot{B}i$
Kohlensäure	7,37	8,52	8,50	$\ddot{C}$
Wasser	1,00	0,63	—	
	100,00	100,00	100,00.	

Die unbedeutende Quantität Wasser verdankt ohne Zweifel einer geringen Verunreinigung des Salzes mit Wismuthoxydhydrat seinen Ursprung. Daher erhielt ich

Digitized by Google

auch, jemehr Wasser ausgetrieben wurde, um so weniger Kohlensäure, während die Menge des Wismuthsoxyds ziemlich dieselbe blieb.

Die Formel für das kohlensaure Wismuthoxyd ist also folgende: $\dddot{C}\,\dddot{B}i$. Es ist ein basisches Salz ohne Wassergehalt.

7) Oxalsaures Wismuthoxyd.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit reiner Oxalsäure versetzt, so bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher aus Oxalsäure, Wismuthoxyd und Wasser besteht. Wäscht man ihn aus, so nimmt, nachdem die freie Salpetersäure zum gröfsten Theil entfernt ist, die Waschflüssigkeit bedeutende Mengen Oxalsäure aus dem Niederschlage fort. Man thut daher wohl, ihn mit Wasser einige Male auszukochen und dann erst auf einem Filtrum mit kochendem Wasser auszuwaschen. Auf diese Weise erhält man ein krystallinisches weifses Pulver, das in Wasser unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure ziemlich leicht löslich ist; aber durch Salpetersäure nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird. Verdünnte Salpetersäure, etwa vom specifischem Gewicht 1,08, löst es in der Kälte gar nicht auf. Dieses Salz zersetzt sich, wenn es bei 200° bis 240° C. erhitzt wird, und giebt nur Kohlensäure aus, im Fall es ganz rein ist. Es ist aber schwer es in diesem Zustande zu erhalten. Man mufs es sehr lange auswaschen, und dennoch enthält es häufig einen geringen Ueberschufs von Oxalsäure. Dieser Umstand erklärt sich dadurch, dafs aus der sauren Lösung zuerst ein neutrales oxalsaures Wismuthoxyd niedergeschlagen wird, aus dem durch Auswaschen eine gewisse Quantität der Säure entfernt werden kann. Die krystallinisch körnige Form des Niederschlags ist dem freien Zutritt des Wassers zu allen Theilen des Salzes hinderlich. Es wird also im Innern jedes Körnchens eine geringe Menge des unzer-

Digitized by Google

setzten neutralen Salzes vorhanden bleiben, welches durch Erhitzen zur Bildung einer geringen Menge Kohlenoxydgas Anlafs giebt. Die Analysen des Salzes, welche ich angestellt habe, werden das eben Angeführte bestätigen. Die Untersuchung dieses Salzes geschah auf dieselbe Weise, wie ich sie in meinem Aufsatze über die Zuckersäure und ihre Salze [1]), als bei den Analysen der meisten derselben angewendet, beschrieben habe. Sie war hier sehr bequem, weil das rückständige Wismuthoxyd mit Leichtigkeit in dem Glasschiffchen gewogen werden konnte.

I. 0,5388 Grm. gaben 0,1508 Grm. Kohlensäure, 0,0235 Grm. Wasser und 0,3926 Grm. Wismuthoxyd.

II. Aus 0,5945 Grm. erhielt ich 0,1688 Grm. Kohlensäure, 0,0253 Grm. Wasser und 0,4342 Grm. Wismuthoxyd.

III. 1,1158 Grm. gaben 0,313 Grm. Kohlensäure, 0,044 Grm. Wasser und 0,810 Grm. Wismuthoxyd.

IV. Aus 1,1123 Grm. des Salzes bildeten sich 0,3172 Grm. Kohlensäure, 0,045 Grm. Wasser und 0,806 Grm. Wismuthoxyd.

Die zu No. I und II angewendeten Mengen waren derselben Quantität Salz entnommen; zu No. III und IV wurden aber besonders Proben dargestellt.

Aus den angeführten Analysen folgt für 100 Theile des Salzes folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	72,87	73,04	72,59	72,46	73,47	$2\dddot{B}i$
Oxalsäure	22,90	23,23	22,95	23,34	22,35	$4\ddot{C}$
Wasser	4,36	4,26	3,94	4,05	4,08	$3\dot{H}$
	100,13	100,53	99,48	99,85	100.	

Diese Zusammensetzung scheint ziemlich complicirt zu seyn. Betrachtet man aber das Verhältnifs der Sauer-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LXI S. 315.

Digitized by Google

stoffmengen der Componenten dieses Salzes, so findet man, dafs es ein sehr einfaches ist. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich nämlich zu dem des Wismuthoxyds und der Oxalsäure wie 3 : 6 : 12 oder wie 1 : 2 : 4. Die Formel für das oxalsaure Wismuthoxyd ist also

$$2\dddot{C}\dddot{B}i + 3\dot{H} \text{ oder } 2(\dddot{C}\dddot{B}i + \ddot{C}\dot{H}) + \dot{H}.$$

Wenn ich aus den Analysen des Wismuthsuperoxyds, und seiner Verbindung mit Kali und Wasser den Schlufs zog, dafs die Zusammensetzung des Wismuthoxyds durch die Formel $\dddot{B}i$ ausgedrückt werden müsse, so wird diese Behauptung durch die Zusammensetzung der von mir untersuchten Wismuthsalze in dem Grade bestätigt, dafs wohl kein Zweifel darüber übrig bleibt.

Das sublimirte Chlor- und Jodwismuth kann zwar nach beiden, für das Wismuthoxyd aufgestellten Formeln einfach ausgedrückt werden; dem ist aber nicht so mit dem basischen Chlorwismuth. Ferner die Neigung des Wismuthoxyds, basische Salze zu bilden, die so grofs ist, dafs es selbst durch concentrirte Schwefelsäure nicht veranlafst wird, sich mit ihr zu einem neutralen Salze zu verbinden, und dafs alle bekannten neutralen Salze desselben durch blofses Wasser in eine saure Lösung und eine basische schwer oder unlösliche Verbindung zersetzt werden, wäre eine ganz anomale Erscheinung bei einem Oxyde, dessen Zusammensetzung durch $\dot{R}$ ausdrückbar wäre; es zeigt sich auch hier, wie bei allen Basen, die nach der Formel $\dddot{R}$ zusammengesetzt sind, dafs das neutrale schwefelsaure Salz, wenn es auch für sich existirt, doch mit dem schwefelsauren Kali vereinigt eine weit beständigere Verbindung bildet, als im reinen Zustande.

Das neutrale salpetersaure Salz erhält nach beiden Formeln für das Wismuthoxyd eine gleich einfache Zusammensetzung. Das basische dagegen ist nicht so zusammengesetzt, wie Duflos es angegeben hat, obgleich nicht behauptet werden kann, dafs seine Analysen unrichtig

Digitized by Google

wären. Aber die von ihm analysirte Verbindung ist ohne Zweifel nicht ein reines salpetersaures Salz gewesen, denn dieses hat nach meinen Analysen eine Zusammensetzung, die die Annahme der Formel $\dddot{B}i$ vollkommen mit begründen hilft.

Im kohlensauren Salze finden wir eine Verbindung, die allen erwähnten Gründen für die Formel $\ddot{B}$ einen neuen hinzufügt. Es ist wasserfrei, dennoch ein basisches Salz. Die nach der Formel $\dot{R}$ zusammengesetzten Oxyde bilden mit Kohlensäure theils neutrale Salze, theils zwar auch basische Salze, aber nur in sofern, als ein Theil der Kohlensäure durch Wasser ersetzt wird. Diese sogenannten basischen Salze sind also nur Verbindungen vom kohlensauren Salze mit dem Hydrate des Oxyds. Das kohlensaure Wismuthoxyd aber steht dadurch, dafs es nicht eine Verbindung des Hydrats mit dem kohlensauren Salze, sondern ein wirkliches basisches Salz ist, der Thonerde und dem Eisenoxyde sehr nahe; wovon erstere bekanntlich mit der Kohlensäure gar keine Verbindung eingeht, letzteres aber eine so schwache, dafs es nur bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali möglich ist, die Verbindung desselben beständig zu erhalten.

Fügt man hiezu noch die alte Beobachtung von Dulong und Petit, dafs dem Gesetz zufolge, wonach die specifische Wärme in den Aequivalenten der einfachen Körper gleich grofs ist, das Atomgewicht des Wismuths nicht $=886{,}918$ seyn könne, und die Bemerkung von Kopp, dafs das specifische Volum des Wismuths dieselbe Ausdehnung durch Wärme erfährt, wie Zink und Zinn, wenn man sein Atomgewicht $=1330{,}377$ annimmt, so sind alle diese Gründe wohl mehr als hinreichend, um zu beweisen, dafs das Wismuthoxyd aus zwei Atomen Metall und drei Atomen Sauerstoff zusammengesetzt gedacht werden, und das Atomgewicht desselben, nach Lagerhjelm's Bestimmung, zu 1330,377 angenommen werden müsse.

Zum Schlufs stelle ich nochmals die Formeln für die von mir analysirten Verbindungen des Wismuths zusammen, sowohl wie ich sie aufgestellt habe, als auch wie sie nach der Ansicht, nach der das Wismuthoxyd aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt ist, angenommen werden müfsten.

Digitized by Google

Formel	$\dot{B}i = 1330{,}377$.	$Bi = 886{,}918$.
des von Werther entdeckten Schwefelwismuths	$\dot{B}iS$	Bi^3S^2
des Wismuthsuperoxyds	$\ddot{\dot{B}}i$	Bi^3O^4
des Wismuthsuperoxyd-Kalis	$\ddot{\dot{B}}i\dot{K} + 3\ddot{\dot{B}}i\dot{H}$	$2Bi^3O^4 + \dot{K} + 3\dot{H}$
des Chlorwismuths	$\dot{B}i\dot{C}l^3$	$Bi\dot{C}l$
des basischen Chlorwismuths	$\dot{B}i\dot{C}l^3 + 2\ddot{\dot{B}}i + \dot{H}$	$3Bi\dot{C}l + 6\ddot{\dot{B}}i + \dot{H}$
des basischen Chlorwismuths (wasserfrei)	$\dot{B}i\dot{C}l^3 + 2\ddot{\dot{B}}i$	$Bi\dot{C}l + 2\ddot{\dot{B}}i$
des Jodwismuths	$\dot{B}i\dot{J}^3$	$Bi\dot{J}$
des halb basischen schwefelsauren Wismuthsoxyds	$\ddot{\dot{S}}^2\ddot{\dot{B}}i + 3\dot{H}$	$\ddot{\dot{S}}^2\ddot{\dot{B}}i^3 + 3\dot{H}$
des zweifach basischen schwefelsauren Wismuthoxyds	$\ddot{\dot{S}}\ddot{\dot{B}}i$	$\ddot{\dot{S}}\ddot{\dot{B}}i^3$
des zweifach basischen schwefelsauren Wismuthoxyds mit Wasser	$\ddot{\dot{S}}\ddot{\dot{B}}i + 2\dot{H}$	$\ddot{\dot{S}}\ddot{\dot{B}}i^3 + 2\dot{H}$
des schwefelsauren Wismuthoxyd-Kalis	$\ddot{\dot{S}}^3\ddot{\dot{B}}i + 3\ddot{\dot{S}}\dot{K}$	$\ddot{\dot{S}}\ddot{\dot{B}}i + \ddot{\dot{S}}\dot{K}$
des halb basischen schwefelsauren Wismuthoxyds mit schwefelsaurem Kali	$\ddot{\dot{S}}^2\ddot{\dot{B}}i + 2\ddot{\dot{S}}\dot{K} + \dot{H}$	$\ddot{\dot{S}}^2\ddot{\dot{B}}i^3 + 2\ddot{\dot{S}}\dot{K} + \dot{H}$

Digitized by Google

Formel	Bi = 1330,377.	Bi = 886,918.
des salpetersauren Wismuthoxyds	$\dddot{N}^3\,\ddot{B}i + 9\dot{H}$	$\dddot{N}\,\dot{B}i + 3\dot{H}$
des zweifach basischen salpetersauren Wismuthoxyds	$\dddot{N}\,\ddot{B}i + \dot{H}$	$\dddot{N}\,\dot{B}i^3 + \dot{H}$
des kohlensauren Wismuthoxyds	$\ddot{C}\,\ddot{B}i$	$\ddot{C}\,\dot{B}i^3$
des oxalsauren Wismuthoxyds	$2\ddot{C}^2\,\ddot{B}i + 3\dot{H}$	$2\ddot{C}^2\,\dot{B}i^3 + 3\dot{H}$

Digitized by Google

VI. *Ueber die Schwefelverbindungen des Urens;* von *Dr. C. Voelckel,*

Professor der Chemie und Physik am Lyceum in Solothurn.

In meiner vierten Abhandlung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure (dies. Ann. Bd. LXII S. 90) machte ich bereits aufmerksam, dafs man an mehreren schwefelhaltigen Körpern ein eigenes Radical, das Urēn: $C_2N_2H_2$, annehmen, und diese Körper als verschiedene Schwefelungsstufen desselben betrachten könne, ähnlich wie dieſs bei den gewöhnlichen sauerstoffhaltigen Säuren der Fall ist. Die Anzahl dieser Schwefelverbindungen des Urens ist vier, nämlich:

Unterschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure:

$$C_4N_4H_6S_3 = 2(C_2N_2H_2.S) + H_2S.$$

Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure:

$$C_2N_2H_4S_2 = C_2N_2H_2.S + H_2S.$$

Zweifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure:

$$C_2N_2H_4S_3 = C_2N_2H_2.S_2 + H_2S.$$

Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure:

$$C_2N_2H_4S_4 = C_2N_2H_2.S_3 + H_2S.$$

Ich will nun hier das charakteristische Verhalten dieser vier Körper, da die einzelnen Abhandlungen darüber in verschiedenen Zeitschriften erschienen sind, kurz und gedrängt angeben, es wird sich hieraus ergeben, dafs sie eine solche Aehnlichkeit zeigen, als man sie sonst bei verschiedenen Sauerstoffverbindungen eines und desselben Radicals selten findet.

I. Unterschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure.

Cyan-Schwefelwasserstoff; Flaveanwasserstoffsäure (Berzelius).

Formel: $C_4N_4H_6S_3 = 2(C_2N_2H_2S) + H_2S.$

Die-

Digitized by Google

Dieser Körper wird, nach Gay-Lussac[1]), in Gestalt von gelben durchsichtigen Nadeln erhalten, indem man 2 Vol. Cyan und 3 Vol. Schwefelwasserstoff über Quecksilber mit einander mischt; die beiden Gase vereinigen sich jedoch nur im feuchten Zustande (Porret, Vauquelin). Ferner erhält man ihn, nach Wöhler's und meinen Versuchen[2]), sehr leicht, wenn man die beiden Gase in Alkohol oder Aether leitet, jedoch so, dafs das Cyan in Ueberschufs ist; beim Verdunsten der gelben Lösung wird jedoch der gröfste Theil in eine braune schwefelhaltige Substanz umgewandelt. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er beim Kochen unter Aufnahme der Bestandtheile von 6 At. Wasser in Oxalsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zersetzt.

$$C_4N_4H_6S_3 + H_{12}O_6 = 2C_2O_3 + 3H_2S + 2N_2H_6,$$

von concentrirtem Kali, unter Abscheidung von 3 At. Wasser in Schwefelcyan-Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelkalium.

$$C_4N_4H_6S_3 + 3KO = C_2N_2S + KS + C_2N_2K + KS + 3H_2O.$$

Mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt er sich in Schwefelsilber und Cyan; mit essigsaurem Bleioxyd scheidet sich nach einiger Zeit Schwefelblei ab; mit essigsaurem Kupferoxyd giebt er einen braungelben Niederschlag, der sich aber leicht zersetzt.

II. Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure.

Cyan-Schwefelwasserstoff, Rubeanwasserstoffsäure (Berzelius).

Formel: $C_2N_2H_4S_2 = C_2N_2H_2S + H_2S$.

Entsteht aus der vorhergehenden, wenn man derselben in Auflösung noch Schwefelwasserstoff zuführt;

1) *Ann. de chimie, T. XCV p.* 136; auch Gilbert's Ann. Bd. LIII S. 164.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXVIII S. 134.

Digitized by Google

am einfachsten, indem man Cyan und Schwefelwasserstoff, letzteren beständig in Ueberschufs, zusammen in Alkohol leitet; sie scheidet sich dann nach und nach als kleine Krystalle von prächtig orangerother Farbe ab. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, in kochendem nur in geringer, in Alkohol und Aether dagegen in etwas gröfserer Menge löslich; die alkoholische Lösung fällt mehrere Metallsalze, jedoch nur solche, welche auch durch freies Schwefelwasserstoff gefällt werden. Diese Metallverbindungen: $C_2N_2H_2S+MS$, zersetzen [1]) sich ziemlich leicht besonders beim Kochen in sich abscheidendes Schwefelmetall (MS), während zugleich das Glied: $C_2N_2H_2S$, da es im freien Zustande nicht bestehen kann, sich unter Entwicklung von Cyan in Unterschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure: $C_4N_4H_6S_3$, und Schwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2N_2H_4S_2$, umsetzt.

In verdünntem Kali löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert auf, indem sich C_2N_2HS+KS bildet; beim Kochen aber mit verdünntem Kali sowohl, als mit verdünnten Säuren zerlegt sie sich unter Aufnahme der Bestandtheile von 3 At. Wasser in Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff:

$$C_2N_2H_4S_2+H_6O_3=C_2O_3+N_2H_6+H_4S_2;$$

beim Erhitzen mit concentrirtem Kali dagegen, unter Abscheidung von 2 Atomen Wasser, in Schwefelcyan-Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelkalium:

$$2C_2N_2H_4S_2+4KO=C_2N_2SKS+C_2N_2.K+2KS+4H_2O.$$

Sie entspricht der urēnigen Säure (Oxamid):

$$C_2N_2H_4O_2=C_2N_2H_2O+H_2O.$$

1) Die Ursache dieser Zersetzung liegt, wie ich in meiner vierten Abhandlung angegeben habe, in den geringen negativen Eigenschaften des Gliedes: $C_2N_2H_2S$, und den geringen positiven der meisten Schwefelmetalle (Schwefelblei, Schwefelsilber). Die beiden Glieder vereinigen sich zwar unter günstigen Umständen, werden auch durch die geringste bewegende Kraft (Temperaturerhöhung) getrennt.

Digitized by Google

III. Zweifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure.

Urēnsulfid (Berzelius).

Formel: $C_2N_2H_4S_3 = C_2N_2H_2S_2 + H_2S$.

Diese Verbindung wurde von Zeise [1]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Alkohol zugleich mit der Schwefelkohlen-Schwefelwasserstoffsäure: $CS_2 + H_2S$, beide als Ammoniakverbindungen erhalten. Im freien Zustande ist sie ein ölartiger Körper, der sich aber nach kurzer Zeit zersetzt. Sie entsteht, indem sich 2 At. Schwefelkohlenstoff mit einem Doppelatom Ammoniak zersetzen in 1 Atom Zweifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure und 1 At. Schwefelwasserstoff:

$C_2S_4 + N_2H_6 = (C_2N_2H_2.S_2 + H_2S) + H_2S$.

Dieser freie Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einem andern Atom Schwefelkohlenstoff zu Schwefelkohlen-Schwefelwasserstoffsäure: $CS_2 + H_2S$, und diese beiden wieder mit Ammoniak zu Ammoniaksalzen. Bei einem Ueberschufs von Ammoniak erleidet das Schwefelkohlen-Schwefelammonium: $CS_2 + N_2H_8S$, dieselbe Zersetzung wie freier Schwefelkohlenstoff, so dafs man nach und nach allen Schwefelkohlenstoff in Zweifachschwefelurēn-Schwefelammonium und freies Schwefelammonium umwandeln kann (Zeise).

Zeise betrachtet diese Verbindung nicht, wie hier angenommen wird, als eine Schwefel- und Schwefelwasserstoffverbindung eines eigenen Radicals, des Urēns: $C_2N_2H_2$, welches mit der Blausäure isomerisch ist, sondern stellt darüber zwei Ansichten auf: Man kann, nach ihm, dieselbe betrachten entweder als Schwefelblausäure [2]),

1) Schweigger's Journal, Bd. XXXXI S. 98.

2) Es geht hieraus hervor, dafs Zeise zuerst die Ansicht aufstellte, die Schwefelblausäure als eine Sulfosäure nach der Formel $C_2N_2S + H_2S$ zu betrachten. Ich ergreife mit Vergnügen diese Gelegenheit, das Unrecht, das ich diesem ausgezeichneten Chemiker, freilich ohne Wissen, gethan, indem ich seine Ansicht in den früheren Abhandlungen nicht anführte, wenigstens einigermafsen wieder gut zu machen.

Digitized by Google

die noch einmal so viel Schwefelwasserstoff enthält, als die gewöhnliche, also $= C_2N_2S + 2.H_2S$, wo dann das eine Atom Schwefelwasserstoff sowohl in der Säure als in den Salzen die Stelle des Krystallwassers in den Sauerstoffverbindungen vertritt, oder als eine Verbindung von doppeltgeschwefeltem Cyanwasserstoff mit Schwefelwasserstoff. Diese letztere Ansicht weicht nur in sofern von der hier aufgestellten ab, als das darin angenommene Radical mit der Blausäure zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch ist. In neuester Zeit betrachtet Zeise [1]) diese Säure zwar noch nach der Formel: $C_2N_2H_2S_2 + H_2S$, hält jedoch das Glied: $C_2N_2H_2S_2$, für identisch mit der Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2N_2S + H_2S$.

Diese Ansicht, dafs darin fertig gebildete Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure enthalten sey, scheint mir nicht richtig, indem ich bei meinen Untersuchungen über die Zersetzungsproducte derselben immer Gelegenheit hatte zu bemerken, dafs beide im Entstehungsmoment sich umsetzen in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

$$C_2N_2H_2S_2 + H_4S_2 = C_2S_4 + N_2H_6.$$

Auch müfste nach dieser Ansicht bei der Sättigung dieser Säure mit Basen, da die darin supponirte Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure in Berührung mit Oxyden den Wasserstoff austauscht, aller Wasserstoff durch Metall ersetzt werden, was nach den Untersuchungen von Zeise nicht stattfindet, indem die Salze nach der Formel: $C_2N_2H_2S_2 + MS$, wo M Metall bezeichnet, zusammengesetzt sind. Es geht daraus hervor, dafs das Glied: $C_2N_2H_2S_2$, etwas anders als Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2N_2S + H_2S$, ist.

Die Verbindungen des Zweifachschwefelurēns mit Schwefelbasen sind ebenfalls sehr unbeständig, die meisten zersetzen sich schon für sich bei gewöhnlicher Tem-

1) Journal für praktische Chemie, XXX, S. 292; auch Annalen der Chemie und Pharmacie.

Digitized by Google

peratur, wenn sie mit Wasser in Berührung sind, noch leichter aber beim Kochen. Es sind daher auch nur wenige, und zwar nur von Zeise, untersucht.

Zweifachschwefelurēn-Schwefelkalium: $C_2N_2H_2S_2 + KS$. Wird nur schwierig durch Zersetzung der Ammoniakverbindung mittelst verdünnten Kalis erhalten. Zersetzt sich beim Kochen (bei Zutritt von Luft? *V.*) in Schwefelcyan-Schwefelkalium und eine sich abscheidende schwefelartige Masse.

Zweifachschwefelurēn-Schwefelammonium:

$$C_2N_2H_2S_2 + N_2H_8S.$$

Ist bei Ausschluſs von Luft ziemlich beständig; kommt es aber in Auflösung damit in Berührung, so verwandelt es sich, unter Aufnahme von Sauerstoff, in Schwefelcyan-Schwefelammonium und sich in Krystallen abscheidenden Schwefel.

Zweifachschwefelurēn-Schwefelkupfer: $C_2N_2H_2S_2 + CuS$. Gelber Niederschlag, der durch Vermischen einer Auflösung des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd [1]) erhalten wird; diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; beim Kochen mit Wasser dagegen zerlegt sie sich in Schwefelkupfer und Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure. Beim Erwärmen mit Kali erhält man Schwefelkupfer und Schwefelcyan-Schwefelkalium.

Die Blei-, Silber-, Quecksilber-, Zink-Salze werden auf dieselbe Weise erhalten, und verhalten sich ganz wie die Kupferverbindung.

Betrachtet man das Verhalten der Schwefelverbindungen des Zweifachschwefelurēns, so findet man die

1) Wäre, nach der Ansicht von Zeise, die Zweifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure nichts anderes als eine Verbindung von Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff, worin dieses letztere die Stelle des Hydratwassers in den Sauerstoffverbindungen vertritt, so hätte man hierbei ein Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefelcyan-Schwefelkupfer erhalten müssen.

Digitized by Google

gröfste Aehnlichkeit mit dem der Schwefelverbindungen des (einfach) Schwefelurēns; sie sind wieder dadurch charakterisirt, dafs sie sich beim Kochen mit Wasser zersetzen, das Zweifachschwefelurēn: $C_2N_2H_2S_2$, das hierdurch frei wird, setzt sich sogleich in die Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2N_2S + H_2S$, um. Auch das Verhalten zu Kali ist wieder ganz analog dem der früheren; man erhält hierbei eine Schwefelverbindung und Schwefelcyan-Schwefelkalium. Bei den vorhergehenden erhielt man aufser diesen beiden noch Cyankalium, weil der Schwefel nicht hinreichend war alles Cyan in Schwefelcyan umzuwandeln.

IV. Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure [1]).

Doppeltschwefelwasserstoff-Schwefelcyan (Zeise).

Formel: $C_2N_2H_4S_4 = C_2N_2H_2S_3 + H_2S$.

Die Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure ist ebenfalls von Zeise bei seiner früheren Untersuchung [2]) über die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff entdeckt, und von ihm neuerdings [3]) näher untersucht worden. Man erhält sie, indem man eine Auflösung von Zweifachschwefelurēn-Schwefelammonium entweder mit Salzsäure und Eisenoxydsalzen oder mit Chlorwasser vermischt, welche letztere Methode Zeise vorzieht. Man verfährt, nach ihm, am besten, wenn man das Salz in 5 bis 6 Theilen Wasser auflöst, und sogleich unter fleifsigem Umschütteln allmälig Chlorwasser hinzufügt, bis sich eine ziemlich grofse Menge dieses Körpers in weifsen krystallinischen Flocken abgeschieden hat. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit

1) Diese Verbindung werde ich, da sie in diesen Annalen noch nicht beschrieben wurde, ausführlicher abhandeln als die vorhergehenden.

2) Schweigger's Journal, Bd. XXXXI S. 98.

3) Journal für praktische Chemie, Bd. XXX, S. 292; auch Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXVIII S. 95.

Digitized by Google

wird sogleich abgegossen, der Niederschlag sogleich auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, und am besten unter der Luftpumpe getrocknet. Man mufs sich bei dieser Darstellung sorgfältig hüten, einen Ueberschufs an Chlorwasser anzuwenden, indem man den Körper sonst mit Schwefel verunreinigt erhält.

In reinem Zustand ist die Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure farb- und geruchlos. In Wasser ist sie beinahe unlöslich, und wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon verändert; beim Kochen aber wird sie zersetzt, indem geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entweichen, während die rückständige Flüssigkeit, aus welcher sich Schwefel abschied, Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure, so wie geringe Mengen von Ammoniak enthält. Von Alkohol wird sie bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufgelöst, erhitzt man jedoch die Lösung bis zum Kochen, so zersetzt sie sich wieder in Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure, so wie in Schwefel, der beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen sich abscheidet. In gröfserer Menge wird sie von Aether und Aceton gelöst; beim Verdunsten krystallisirt sie daraus in grofsen Schuppen, zum Theil zersetzt sie sich aber wie beim Wasser und Alkohol. Von verdünntem Kali wird sie beim Erwärmen zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst, die Schwefelkalium und Schwefelcyan-Schwefelkalium enthält. Beim Behandeln mit Bleioxyd giebt sie Schwefelblei und Schwefelcyan-Schwefelblei. Beim Erhitzen für sich erleidet sie eine Zersetzung, der Anfang derselben ist bei 125° C.; es destillirt bei dieser Temperatur, unter Entwicklung einer höchst geringen Menge Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff über, welches noch fortdauert, bis die Temperatur auf 180° C. gestiegen ist, wo zugleich ein wenig von einem gelblichweifsen Körper sublimirt. Der Rückstand ist dann eine zusammengeschmolzene Masse von zum Theil braungelber, zum Theil hochgelber Farbe.

Digitized by Google

Bei stärkerer Hitze erhält man nun viel Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium, so wie geringe Mengen von Schwefel. Es bleibt eine grauschwarze Masse zurück, die einer stärkeren Hitze widersteht, aber nicht näher untersucht worden ist.

Alle diese Angaben sind von Zeise, welcher aber diesen Körper nicht, wie hier angenommen ist, als Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2N_2H_2S_3 + H_2S$, sondern als Doppeltschwefelwasserstoff-Schwefelcyan: $C_2N_2S_2 + 2.H_2S$ betrachtet. Dieser Körper würde sich hiernach von der Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2N_2S_2 + H_2S$, nur durch 1 At. Schwefelwasserstoff, das er mehr als diese letztere enthält, unterscheiden. Diese Ansicht ist jedoch wenig wahrscheinlich, denn es müfste sich darnach dieser Körper auch bilden, wenn man Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff in Berührung bringt. Ich habe nun bei meinen Untersuchungen über die Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure häufig Gelegenheit gehabt, diese unter sehr verschiedenen Umständen mit Schwefelwasserstoff in Berührung zu bringen, aber nicht bemerkt, dafs dieselbe in obigen Körper übergeht.

Vergleicht man das Verhalten dieses Körpers mit dem der vorhergehenden, so ist die grofse Aehnlichkeit nicht zu verkennen; es findet hier wieder dieselbe leichte Umsetzung in eine Schwefelcyan-Schwefelverbinbung statt, wie bei den früheren. So z. B. beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerlegt er sich in Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel:

$$C_2N_2H_2.S_3 + H_2S = (C_2N_2S + H_2S) + H_2S + S.$$

Der Schwefelwasserstoff entweicht zum Theil, zum Theil zersetzt er sich wieder mit einem Theil der Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, wodurch die Bildung dieser Körper, die Zeise beobachtet hat, leicht erklärt wird.

Gegen Kali verhält sich dieser Körper wieder wie

Digitized by Google

die vorhergehenden, es entsteht wieder Schwefelcyan-Schwefelkalium und Schwefelkalium; jedoch mufs sich hier, da Schwefel in Ueberschufs vorhanden ist, etwas unterschwefligsaures Kali bilden.

Auch die Entstehung dieses Körpers läfst sich sehr leicht nach obiger Ansicht erklären; er bildet sich nämlich aus der Zweifachschwefelurēn - Schwefelwasserstoffsäure, indem aus 2 At. derselben entweder durch 2 At. Chlor oder durch 1 At. Sauerstoff des Eisenoxyds 2 At. Wasserstoff entzogen werden, und die hiernach noch zurückbleibende Verbindung sich in 1 At. Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure und 1 At. Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure zerlegt:

$$2(C_2N_2H_2S_2+H_2S)+Cl_2=(C_2N_2H_2S_3+H_2S)+(C_2N_2S+H_2S)+Cl_2H_2.$$

Bei der Einwirkung des Chlors auf 2 At. des Ammoniaksalzes verband sich das eine Atom gebildeter Salzsäure mit einem Doppelatom Ammoniak, so wie die Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure mit dem andern Doppelatom, wodurch die Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure, da sie kein Ammoniak mehr vorfand, im freien Zustand abgeschieden wurde. Es ist nun auch leicht einzusehen, warum bei der Darstellung derselben kein Ueberschufs an Chlor angewandt werden darf, und warum Zeise die Darstellung mittelst Chlor der Darstellung durch Salzsäure und einem Eisenoxydsalz vorzieht; denn in letzterem Falle wird durch die freie Salzsäure das Schwefelcyan-Schwefelammonium wieder zersetzt, es wird Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure frei, welche leicht durch die überschüssige Säure in Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure sich umsetzen kann, durch welche letztere dann die Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure verunreinigt wird.

Digitized by Google

VII. *Ueber das Verhalten der Schwefelcyan-Schwefelmetalle in höherer Temperatur; von Demselben.*

Hierüber ist vor Kurzem in den *Compt. rend. No.* 4, 22. *Janv.* 1844, auch Journal für praktische Chemie, Bd. XXXI S. 438, eine kleine Abhandlung von Gerhardt erschienen, worin er behauptet: die Schwefelcyan-Schwefelmetalle zersetzten sich in höherer Temperatur gerade auf in Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall und Mellon, und zugleich angiebt: dafs ich die Formel für das Mellon: C_3N_4, bestätigt hätte, indem es aber auch unmöglich sei, derselben eine andere zu substituiren.

Wenn nun auch aus der Gleichung:

$$2(C_2N_2S+MS)=CS_2+2MS+C_3N_4$$

hervorgeht, dafs sich ein Körper von der Formel C_3N_4, oder C_6N_8, beim Erhitzen der Schwefelcyan-Schwefelmetalle bilden könnte, so ist damit noch keineswegs bewiesen, dafs er wirklich hierbei entsteht. Hr. Gerhardt aber war, so scheint es, von der Möglichkeit so fest überzeugt, dafs er es für ganz unnöthig gehalten hat, eigene Versuche anzustellen oder die Beobachtungen Anderer zu Rathe zu ziehen. Nach den hierüber vorliegenden Untersuchungen von Wöhler [1]), Meitzendorff [2]), so wie einigen von mir angestellten Versuchen, verhält sich die Sache ganz anders. Alle, besonders Meitzendorff, der das Verhalten einer grofsen Anzahl Schwefelcyan-Schwefelmetalle in höherer Temperatur untersuchte, fanden: dafs sich beim Erhitzen derselben Schwefelkohlenstoff, Stickgas und Cyan bildet,

1) Gilbert's Annalen, Bd. LXIX S. 272.

2) Diese Annalen, Bd. LVI S. 63.

Digitized by Google

während im Rückstand neben dem Schwefelmetall eine geringe Menge eines andern gelben Körpers bleibt, den man früher für das sogenannte Radical Mellon: $C_6 N_8$, hielt, von dem ich aber in meiner zweiten Abhandlung (diese Annalen, Bd. LVIII S. 153) zeigte, dafs er diese Zusammensetzung nicht besitze, indem er noch 1 bis 2 Proc. Wasserstoff enthält, und bei der Analyse 4 bis 8 Proc. Kohlenstoff weniger liefert, als es nach der Formel $C_6 N_8$ der Fall seyn sollte. Ich zog daraus gerade den entgegengesetzten Schlufs, als Gerhardt angiebt, nämlich: dafs der Körper nicht die Zusammensetzung $C_6 N_8$ hat, und wenn auch Gerhardt sagt, es sey unmöglich derselben eine andere zu substituiren, so bleibe ich doch dabei, und indem ich mich auf Thatsachen stütze, so will ich über die Bildung dieses sogenannten Mellons eine Erklärung geben, die mit der Analyse in Einklang steht, und die nicht, wie die von Gerhardt, aus der Luft gegriffen ist.

Da nämlich der Körper nach der Analyse Wasserstoff enthält, so kann er auch nur ein Zersetzungsproduct einer wasserstoffhaltigen Substanz seyn, und da derselbe nur in geringer Menge beim Erhitzen der Schwefelcyan-Schwefelmetalle erhalten wird, so ist er auch kein wesentliches, sondern nur ein zufälliges Product. Aber da er sich dennoch beim Erhitzen beinahe aller Schwefelcyan-Schwefelmetalle bildet, so geht daraus hervor, dafs dieselben, selbst nach dem Trocknen bei etwas erhöhter Temperatur, noch eine geringe Menge Wasserstoff wahrscheinlich als Wasser enthalten. Man kann sich davon sehr leicht überzeugen, wenn man ein Schwefelcyan-Schwefelmetall, z. B. das Silbersalz: $C_2 N_2 S + AgS$, erhitzt; es entweicht hierbei, selbst wenn man es längere Zeit einer Temperatur von 200° C. ausgesetzt hat, bei noch stärkerer Hitze, eine geringe Menge von Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure. Aus der Zersetzung dieser entsteht nun der gelbe, Wasserstoff

Digitized by Google

enthaltende Körper, dessen Zusammensetzung nun, je nachdem man ihn mehr oder weniger stark erhitzt hat, und je nachdem das zurückbleibende Schwefelmetall selbst wieder auf ihn einwirkt, eine verschiedene seyn kann, wie es auch die Analysen ausweisen. Das Schwefelcyan-Schwefelmetall für sich giebt in höherer Temperatur nur Schwefelkohlenstoff, Stickgas, Cyan und ein Schwefelmetall:

$$2(C_2N_2S+MS)=CS_2+C_3N_3+N+2MS.$$

Man könnte mir nun entgegnen, der Körper C_3N_4 oder C_6N_8 entstehe doch bei der ersten Einwirkung der Hitze auf die Schwefelcyan-Schwefelmetalle, und werde erst in noch höherer Temperatur in Cyan und Stickstoff zersetzt. Es geht jedoch aus den Beobachtungen von Wöhler und Meitzendorff hervor, dafs dieses nicht der Fall ist. Wöhler fand, dafs der nach gelindem Erhitzen des Schwefelcyan-Schwefelquecksilbers, wobei Schwefelkohlenstoff und Stickgas entwich, verbleibende Rückstand Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnifs wie in Cyan enthalte; ferner fand Meitzendorff ebenfalls, dafs unter den flüchtigen Producten beim Erhitzen der Schwefelcyan-Schwefelmetalle gleich zu Anfang Cyan und Stickstoff auftritt. Hieraus geht nun hervor, dafs der Körper C_3N_4 nicht unter den Zersetzungsproducten der Schwefelcyan-Schwefelmetalle auftritt, oder dafs, wenn er sich bildet, er bei einer Temperatur, die nur wenige Grade die übersteigt, bei der er entsteht, wieder zersetzt wird. Auf keinem Fall kann er aber in dem gelblichen Körper, der beim Erhitzen des Schwefelcyan-Schwefelquecksilbers nach Verflüchtigung des Schwefelquecksilbers in der Glühhitze zurückbleibt, oder in dem durch Erhitzen der Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure oder des Schwefelcyan-Schwefelammoniums bis zum Glühen erhaltenen Rückstande enthalten seyn, indem letztere Körper erst in starker Glühhitze unter Entwicklung von Cyan u. s. w. sich zersetzen, während dagegen die

Digitized by Google

Schwefelcyan-Schwefelmetalle noch unter der Glühhitze Cyan und Stickstoff geben. Man kann bei diesen wieder dieselbe Beobachtung wie bei dem Schwefelcyan-Schwefelammonium machen. Die Zersetzung derselben beginnt bei niederer Temperatur, ist aber erst in höherer vollständig.

Gerhardt giebt ferner an, dafs sich auch beim Erhitzen der Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure Mellon bilde nach folgender Gleichung:

$$2.C_2N_2H_2S_3 = CS_2 + 2H_2S + C_3N_4 + S_2.$$

Aus meinen Untersuchungen (dritte Abhandlung) geht jedoch hervor, dafs sich dieses nicht so verhält; es scheint, dafs Gerhardt in dieser Hinsicht gar keinen Versuch angestellt, sondern das Ganze hinter dem Schreibtische combinirt habe.

Dasselbe gilt auch hinsichtlich seiner Angaben über das Verhalten des Schwefelcyan-Schwefelammoniums in höherer Temperatur. Er sagt: »Dieses Salz giebt Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und einen graulich gefärbten Rückstand, welchem Liebig den Namen Melam beigelegt hat. Dieser Körper ist, nach meinen Versuchen, nur ein Gemenge von Mellon und dem von dem berühmten Chemiker zu Giefsen Melamin genannten Alkaloïde; er besitzt alle einem solchen Gemenge eigenthümlichen Charaktere. Wenn das Melamin $C_3H_6N_6$ enthält, so hat man:

I. $$4CH.NS.NH_3 = CS_2 + 2H_2S + 2NH_3 + C_3H_6N_6.$$

Die Gegenwart des Mellons in diesem Rückstande erklärt sich, wenn man bedenkt, dafs das Melamin selbst bei einer erhöhten Temperatur sich in Mellon und in Ammoniak zerlegt:

II. $$C_3H_6N_6 = 2.NH_3 + C_3N_4.$$«

Die Zersetzungsgleichung I trifft derselbe Vorwurf, den ich der von Liebig aufgestellten in meiner dritten Abhandlung machte, nur noch in höherem Grade; denn

Digitized by Google

nach allen Beobachtungen entweicht beim Erhitzen des Schwefelcyan-Schwefelammoniums eine grofse Menge freies Ammoniak; in Gerhardt's Gleichung finden wir nun gar kein freies Ammoniak, indem die 2 At. Ammoniak sich mit den 2 At. Schwefelwasserstoff zu Ammoniumsulphhydrat vereinigen. Man weifs nicht, was man sagen soll, wenn man solche Sachen liest, von denen man vermuthen sollte, dafs der Verfasser beim Hinschreiben sich sogleich von der Unrichtigkeit des Ganzen überzeugen müfste.

Was gar die Angabe betrifft: das sogenannte Melam: $C_6N_{11}H_9$, das nach meinen Untersuchungen nichts anderes als unreines Poliēn ist, sey ein Gemenge von Melamin und Mellon, so übersteigt diefs allen Glauben. Das Melam ist nämlich, nach den Angaben von Liebig, in Wasser ganz unlöslich, nach meinen über das Poliēn nur in ganz geringer Menge auflöslich; das Melamin dagegen, das Liebig durch Behandeln des völlig ausgewaschenen rohen Melams mit Kali erhalten hat, in Wasser ziemlich leicht löslich. Es soll also, nach Gerhardt, ein in Wasser unlöslicher Körper ein Gemenge seyn von einem in Wasser ziemlich leicht löslichen und unlöslichen!! Wie kann man nur so etwas in den Tag hineinschreiben, und gar noch behaupten, man habe es gefunden?!

Originell ist noch die Art und Weise, wie Gerhardt die Wissenschaft cultivirt. Bekanntlich hat das Ammelid, nach den übereinstimmenden Analysen von Liebig und Knapp, die Zusammensetzung: $C_6N_9H_9O_3$ oder $C_4N_6H_6O_2$; diese Formel hat nun das Unglück, nicht in den Kram von Gerhardt zu passen, er sagt daher ganz kurz und dictatorisch: »Die Formel, welche Liebig dem Ammelid beilegt, wird nicht beibehalten werden.«

Die Theorie der organischen Radicale von Berzelius findet vor seinen Augen gar keine Gnade, er nennt

Digitized by Google

dieselbe ein vages und verworrenes System, und stellt dafür eine andere auf, mittelst welcher man ganz ohne alle Mühe hinter dem Schreibtische zu herrlichen Resultaten gelangt, von denen sich noch mehrere, aufser den hier citirten, in seiner Abhandlung finden.

VIII. *Ueber das Entstehen der Blasen in Platingeräthschaften; vom Prof. Pleischl.*

Es ist eine alte Klage, dafs Geräthschaften aus Platin mit der Zeit blasig, zuletzt ganz unbrauchbar, zuweilen sogar löcherig werden. Leider sehe ich mich ebenfalls veranlafst, solche Klagen laut werden zu lassen, indem mir ein übrigens sehr zweckmäfsig geformter und bisher sehr gute Dienste leistender Platinlöffel, und eben so ein Platinschälchen, welches sehr brauchbar war, durch zahlreiche kleine und grofse Blasen ganz unbrauchbar geworden sind. Ich glaube nichts überflüssiges zu thun, wenn ich diesen Gegenstand wieder zur Sprache bringe, und die Verfertiger von Platingeräthschaften dringend auffordere, Alles aufzubieten, um diesem grofsen Fehler der Platingeräthe gründlich abzuhelfen, und ähnlichen Klagen für die Zukunft vorzubeugen. Man hat dieses Blasigwerden der Platingeräthschaften in früheren Zeiten, auch mitunter heut zu Tage noch, von einem Arsengehalt abgeleitet. Wahr ist es zwar, dafs Jeanetti in Paris seiner Zeit Arsenik zur Bearbeitung des Platins in Anwendung brachte, und bei Geräthschaften aus solchem Platin die Blasen aus dem in dem Platin zurückgebliebenen Arsen mit Fug hergeleitet werden können, indem das dem Platin beigemengte Arsen bei dem Glühen der Geräthschaften sich allmälig aus der Legirung trennt, in den luftigen Zustand übergeht, und anfangs nur eine sehr kleine, kaum merk-

Digitized by Google

liche Erhöhung der Platinwand verursacht, beim nächsten Glühen dehnt sich das Arsen schon mehr aus und erweitert das Bläschen so weit, als es das anliegende und deckende Platin gestattet. Und so wird bei dem wiederholten Gebrauche der Platingeräthschaft, wobei gewöhnlich heftiges Glühen stattfindet, die Erweiterung immer gröfser und bildet nach einiger Zeit eine ziemliche Blase. Was so auf einem Punkt geschieht, geschieht oft leider an mehreren, ja an vielen Stellen zugleich.

Denken wir uns nun, wie es auch beobachtet wird, dafs einige solcher zur Blasenbildung geeigneten Stellen in derselben Platinwand hinter einander liegen, so wird allmälig Ausdehnung aller dieser Stellen erfolgen, die Blasenwände werden immer dünner, und endlich so dünn, dafs sie der ausdehnenden Kraft nicht mehr widerstehen können und springen, wodurch aus zwei Blasen eine gröfsere wird. Wiederholt sich ein solcher Vorgang einige Male, so erfolgt am Ende, wenn die letzten Wände der Blasen gesprungen sind, eine Durchlöcherung der Platingeräthschaft.

Jeanetti's Methode der Platinbearbeitung wird, nach der durch den Druck veröffentlichten Versicherung der gegenwärtigen Vorsteher des Jeanetti'schen Instituts, nicht mehr angewendet, also kein arsenhaltiges Platin mehr verarbeitet. Wir wollen es auf ihr Wort glauben, müssen aber zugleich fragen, was mit den alten Geräthschaften, die Jeanetti seiner Zeit verfertigte und verkaufte, wenn sie unbrauchbar geworden sind, geschieht. Wird dieses alte arsenhaltige Platin ohne weitere Vorbereitung gleich wieder zu neuen Geräthschaften verarbeitet, so *ist* es und *bleibt* es *arsenhaltig*, und die daraus angefertigten Geräthschaften zeigen die Uebelstände, die mich zu dieser Wiederholung der alten Klage zwingen. Ich mufs noch hinzufügen, dafs diese meine Geräthschaften etwa vor *zwei* Jahren erst bestellt und neu angefertigt worden sind.

Zur

Digitized by Google

Zur Hintanhaltung solcher trauriger Erfahrungen giebt es nur ein Mittel; das alte Platin nämlich in Königswasser aufzulösen, zu fällen, zu reduciren und frisch zu bearbeiten.

Aber auch damit ist noch nicht Alles gethan, das ganz reine Platin mufs auch jetzt noch zweckmäfsig bearbeitet werden, wenn die daraus anzufertigenden Geräthschaften von der bösen Eigenschaft, Blasen zu bekommen, frei bleiben sollen; denn meiner Meinung nach kann das Platin ganz rein, ganz frei von Arsengehalt seyn, und beim öfteren Glühen doch Blasen bekommen.

Um diese meine Ansicht näher zu begründen, mufs ich freilich etwas weiter ausholen.

Das Platin schmilzt bekanntlich *für sich* nicht in dem heftigsten Essenfeuer, und läfst sich in der Weifsglühhitze nur wenig zusammenschweifsen, in welcher letzteren Eigenschaft es dem Eisen am nächsten steht.

Und gerade beim *Eisen* habe ich oft schon eine ganz ähnliche Blasenbildung, wie beim Platin, beobachtet. Bekanntlich bereitet man, nach dem Vorgange Lampadius, das Kalium in Flaschen aus Schmiedeisen. Ich habe einige Male bei der Kaliumbereitung die unangenehme Erfahrung gemacht, dafs diese Operation, als sie eben im besten Gange war, unterbrochen wurde, nicht mehr zweckentsprechend geleitet werden konnte, und demnach beendigt werden mufste. Da zeigte es sich dann, dafs die Flasche aus Schmiedeeisen ein oder mehrere Löcher bekommen hatte. Bei näherer Untersuchung fand man in den Wänden dieser Flaschen, sowohl an der äufseren als an der inneren Oberfläche, theils kleinere, theils gröfsere und mitunter ziemlich grofse Blasen aufgetrieben, von denen einige an der äufseren Oberfläche schon offen, andere noch ganz geschlossen waren.

Diese Blasen gaben den Fingerzeig zur Erklärung der entstandenen Durchlöcherung. Es entstanden nämlich an derselben Stelle der Wand, aber in verschiede-

Digitized by Google

nen Lamellen des Eisens Blasen, die sich beim steten Schwächerwerden der Wände in einander öffneten, eine grofse Blase bildeten, deren Wände endlich nach innen und nach aufsen borsten, und die Durchlöcherung war geschehen.

Man wird gern zugeben, dafs hier die Blasenbildung nicht vom Arsengehalt der eisernen Flaschen herrühren kann, die Ursache mufs also anderswo gesucht werden.

Ich glaube sie in der *Unganzheit* des Eisens gefunden zu haben. Wenn nämlich beim Schmieden des Eisens nicht Theilchen an Theilchen metallisch anschliefst, und nur der geringste Zwischenraum zwischen beiden bleibt, so ist der Grund zur Blasenbildung schon gelegt. Dieser Zwischenraum, noch so klein gedacht, ist mit Luft gefüllt, mit welcher ist hier gleichviel. Dieses Luftbläschen wird nun beim Erhitzen ausgedehnt, und drückt entsprechend auf die Umgebung, dehnt sie, wie das Eisen beim Glühen sich erweicht, allmälig aus, und bei steigender Temperatur und Erweichung des Eisens immer mehr, bis die Hülle der Blase endlich springt. Das Weitere ist schon oben gesagt.

Ganz so, wie bei den eisernen Flaschen, denke ich mir die Entstehung der Blasen in den Platingeräthschaften, deren Platin zwar frei von Arsen ist, in dem aber beim ersten Bearbeiten nicht alle Theilchen metallisch an einander getreten sind, und wodurch Zwischenräume, auch noch so klein gedacht, entstanden sind. Damit nun solche Zwischenräume nicht entstehen, darauf mufs gleich bei der ersten Bearbeitung des reinen Platinschwamms die gröfste Sorgfalt verwendet werden. Und auf diesen Umstand wollte ich diejenigen, welche Platingeräthe verfertigen, aufmerksam machen.

Auf welche Weise die Entstehung solcher sehr schädlichen Zwischenräume in dem Platin vermieden werden könne, weifs ich freilich nicht ausdrücklich und bestimmt

Digitized by Google

anzugeben, da mir hierüber keine directe Erfahrung zu Gebote steht, glaube jedoch, dafs durch anhaltendes Hämmern und Walzen in verschiedener Richtung des heftig glühenden Platins manches zu erreichen wäre, und kann schliefslich nicht unterlassen, die von Wollaston in Anwendung gebrachte Methode wieder in Erinnerung zu bringen, welche geeignet seyn dürfte allen Uebelständen von vornherein vorzubeugen.

Sie war längere Zeit ein Geheimnifs, doch kurz vor seinem Tode hat er sie öffentlich bekannt gemacht und sich Dank damit verdient.

Sie besteht der Hauptsache nach im Folgenden:

Der Platinsalmiak wird bei sehr gelinder Wärme zersetzt, der erhaltene Platinschwamm mit Wasser zu sehr feinem Pulver zerrieben, welches weder glänzende Blättchen, noch schon zusammenhängende Theilchen enthalten darf; das nasse Pulver wird hierauf mit grofser Gewalt in eine konische Form von Messing gepreſst, dann herausgenommen, getrocknet, in einem Tiegel der strengsten Weifsglühhitze ausgesetzt, wo es dann durch anfänglich behutsames Hämmern vollkommene Dichte und Schmiedbarkeit erlangt.

IX. *Ein neues Thermometer, oder richtiger bezeichnet Kryometer; von Demselben.*

Der flüssige Schwefelkohlenstoff (Lampadius's Schwefelalkohol) ist bisher als thermometrische Substanz nicht angewendet worden, ich liefs mit dieser Flüssigkeit eine zum Thermometer gehörig vorgerichtete Glasröhre füllen, und nenne dieses Instrument, da es vorzüglich den Zweck hat, niedere Temperaturen zu bestimmen und unter einander zu vergleichen, vom Griechischen *κρυος* (*frigus*,

Digitized by Google

algor, Kälte, Frost), *Kryometer*, Kältemesser, im Gegensatze zum Pyrometer.

Auch hier, wie in so vielen Fällen, war es die Nothwendigkeit, welche zur Erfindung drängte. Schon vor mehreren Jahren beschäftigte mich dieser Gegenstand. Ich versuchte damals, ob es nicht möglich wäre, das Quecksilber als kryometrische Substanz zu benutzen; zwar ist es bekannt, dafs es schon bei —40° C. erstarrt, gefriert, aber es wird nirgends angegeben, wie sich *starres* Quecksilber bei noch niedrigeren Temperaturgraden verhalte. Ich dachte, wenn es gelänge, einen starren Quecksilberfaden oder eine Quecksilberstange zu erhalten, so würde sich das Quecksilber in diesem starren Zustande, vielleicht analog den andern Metallen, bei noch niedrigeren Graden der Temperatur ebenfalls zusammenziehen, und könnte demnach etwa auch als kryometrische Substanz dienen.

Da ich hierüber nirgends etwas angegeben fand, so blieb nichts anderes übrig, als eigens ein Thermometer anfertigen, und die Skala an demselben etwa bis —120° hinab eintheilen zu lassen. Zu Versuchen damit bot sich keine schickliche Gelegenheit dar; jetzt steht mir dieses Instrument nicht mehr zu Gebote, und das sogleich zu beschreibende Kryometer dürfte allen Anforderungen genügen.

Bei den Versuchen, die *Kohlensäure* im *starren*, und das *oxidirte Stickgas* (Stickstoffoxydul) im *starren* und im *tropfbarflüssigen Zustande* nach Natterer's Methode darzustellen, und diese Stoffe alsogleich wieder als kälteerregende Mittel zu gebrauchen, haben sich die bisher angewendeten thermometrischen Substanzen als ungenügend und dem Zwecke nicht entsprechend gezeigt.

Bei Versuchen mit Kältegraden unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers mufste bisher das *Weingeist*thermometer aushelfen, und half auch aus. Allein seitdem wir im Stande sind, auf eine einfache Weise die

Digitized by Google

Kohlensäure im starren, und das Stickstoffoxydul im starren und tropfbarflüssigen Zustande darzustellen, und die damit hervorgebrachte Temperaturerniedrigung so weit geht, dafs Alkohol von 0,840 Eigengewicht ganz zähe, und Alkohol von 0,797, bedeutend dickflüssig wird, so können wir auch diese Substanz bei solchen Kältegraden mit Zuverlässigkeit nicht mehr anwenden. Wir sind also bei sehr niedrigen Temperaturen um eine *messende Substanz* fast in derselben Verlegenheit wie bei hohen Hitzgraden.

Da aber der Schwefelalkohol bei allen diesen niedrigen Temperaturen seine Flüssigkeit beibehält, so bestimmte mich dieser Umstand, ihn als thermometrische, oder richtiger bezeichnet, als *kryometrische Substanz* anzuwenden, und hoffe den Zweck erreicht zu haben.

Eine sehr geringe Menge *Jod* reicht hin, um eine gröfsere Menge von Schwefelalkohol zu färben; es löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht und schnell darin auf, und ertheilt dem Schwefalkohol eine sehr schöne, intensiv violettrothe Färbung. Der Faden dieser Flüssigkeit in der Glasröhre ist gut in die Augen fallend, und daher leicht zu beobachten, selbst bei Kerzen- und Lampenlicht. Der gefärbte Schwefelalkohol hängt sich beim Steigen und Fallen nicht bemerklich an das Glas an, behält im Gegentheil seine Oberfläche constant bei und erscheint scharf begränzt. In der Entfernung erscheint der Raum über der Flüssigkeit ungefärbt; sieht man das Instrument jedoch genau in der Nähe an, so scheint ein schwach gelblicher Hauch den leeren Raum auszufüllen, ohne jedoch das genaue Ablesen im Geringsten zu beirren.

So weit meine bisherigen Beobachtungen reichen, stimmt der Schwefelkohlenstoff beim Zusammenziehen und beim Ausdehnen mit dem Quecksilberthermometer gut überein, welcher Umstand, das gleichförmige Zusammenziehen und Ausdehnen nämlich, bei dieser Flüssigkeit,

Digitized by Google

deren Siedpunkt schon bei 46°,6 C. liegt, wirklich bemerkenswerth ist.

Mein Instrument ist 12 Zoll Wiener Maafs, =31 Centimeter, lang, und ist von +40° bis —120° eingetheilt, woraus folgt, dafs die Grade nicht besonders klein sind, so dafs Zehntel eines Grades noch annäherungsweise ziemlich richtig bestimmt und geschätzt werden können.

Vergleichende Beobachtungen einiger Quecksilberthermometer mit dem Schwefelalkoholthermometer, welche von +32° R. bis —15° R. reichen, also 47 Grade umfassen, sprechen zu Gunsten des Schwefelkohlenstoffs als thermometrischer Substanz, indem seine Ausdehnung und Zusammenziehung mit jener des Quecksilbers correspondirt, wie dieſs aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Das Schwefelkohlenstoffthermometer ist mit der 80-theiligen Skala versehen, das Quecksilberthermometer ist 100 theilig.

Ich beginne mit den Versuchen unter 0°, als denjenigen, zu deren Bestimmung dieses Kryometer eigentlich dienen soll, und setze die kryometrischen Resultate in 80 theiligen Graden in die erste Reihe; in der zweiten Spalte folgen die am 100 theiligen Quecksilberthermometer gleichzeitig beobachteten Grade, und berechne aus den Graden des Kryometers die ihnen entsprechenden Grade des Quecksilberthermometers, woraus sich dann leicht die stattgehabte Differenz ergiebt:

Kryometer.	Thermometer.	Berechnet.	Differenz.
—15°,0 R.	—19°,2 C.	19°,0	—0°,2
—12 ,4	—15 ,3	15 ,5	+0 ,2
—10 ,1	—12 ,5	12 ,6	+0 ,1
— 5 ,4	— 6 ,5	6 ,7	+0 ,2
— 3 ,5	— 4 ,6	4 ,37	—0 ,23
— 3 ,0	— 3 ,8	3 ,75	—0 ,05
— 2 ,0	— 2 ,7	2 ,05	—0 ,2
0 ,0	0 ,0.		

Digitized by Google

Ich habe die abgelesenen und geschätzten Zahlen treulich angegeben, will nur noch dazu bemerken, dafs beide Thermometer, ihrer ganzen Länge nach, von gestofsenem und mit Kochsalz bestreutem Eise umgeben waren, um an einem warmen Frühlingstage die Temperatur von $-15°$ R. $=-19°$ C. hervorzubringen. Um den jedesmaligen Stand der Thermometer ablesen zu können, mufste jedes Instrument immer etwas gehoben und der obere Theil etwas über das Eis emporgezogen werden. Ob die geringen Differenzen, wie sie oben bemerkt erscheinen, darin nicht eine hinreichende Erklärung finden, mufs ich dem Urtheile eines jeden Einzelnen überlassen; man sollte aber glauben, man könnte dieses getrost bejahen. Dazu kommt noch, dafs man bei solch schnellem Ablesen leicht um ein Zehntel eines Grades mehr oder weniger *schätzt*, wodurch obige Unterschiede am Ende ganz verschwinden; doch, wie gesagt, sie sind angegeben, wie sie beobachtet wurden.

Bezüglich der Grade *über* Null mufs ich bemerken, dafs ein ebenfalls 80theiliges Quecksilberthermometer von $+32°$ R. bis $+7°,2$ R. in steter Uebereinstimmung mit dem Schwefelkohlenstoff-Instrumente blieb. Daraus folgt zugleich, dafs der flüssige Schwefelkohlenstoff die Wärme gut leite. Um aber auch hier noch einen Versuch anzustellen, wurde dasselbe 100theilige Quecksilberthermometer, welches zur Vergleichung der Grade unter Null gedient hatte, mit dem Kryometer verglichen, indem von $+32°$ R. $=40°$ C. nach abwärts begonnen, übrigens wie oben verfahren und berechnet wurde:

Kryometer.	Thermometer.	Berechnet.	Differenz.
$+32°,0$ R.	$+40°,0$ C.		
31 ,0	39	$38°,6$	$-0°,4$
30 ,1	38 ,0	37 ,6	-0 ,4
28 ,5	36 ,0	35 ,6	-0 ,4
25 ,0	31 ,8	31 ,25	$+0$,55
22 ,7	28 ,7	28 ,37	$+0$,33
20 ,0	25 ,1	25 ,0	$+0$,1

Digitized by Google

Kryometer.	Thermometer.	Berechnet.	Differenz.
+18°,0 R.	+22°,8 C.	22°,5	+0°,3
17 ,0	21 ,4	21 ,25	+0 ,15
15 ,5	19 ,8	19 ,37	+0 ,43
15 ,0	18 ,7	18 ,75	—0 ,05
14 ,1	17 ,9	17 ,62	—0 ,28
13 ,3	16 ,8	16 ,6	—0 ,20
12 ,0	15 ,0	15 ,0	
7 ,2	9 ,0	9 ,0.	

Diese hier vorkommenden Differenzen können zum Theil als Beobachtungsfehler betrachtet werden, zum Theil auch im verschiedenen Durchmesser beider Thermometer ihren näheren Grund haben, sind aber keinesfalls im Stande den oben ausgesprochenen Satz, dafs sich der Schwefelalkohol, dem Quecksilber entsprechend, ausdehne und zusammenziehe, umzustofsen, um so weniger, da die directen vergleichenden Versuche mit dem 80theiligen Quecksilberthermometer entscheidend dafür sprechen.

Obige Resultate wurden aus einer grofsen Anzahl von Beobachtungen, die alle der Hauptsache nach übereinstimmen, nur beispielsweise entlehnt, und absichtlich hier angeführt, um das Pro und Contra Jedermann vor die Augen zu legen, und um ein selbstständiges Urtheil möglich zu machen.

Nun sind noch einige Bedenklichkeiten etwas näher zu würdigen. Man hat bemerkt, dafs der farblose, flüssige Schwefelkohlenstoff mit der Zeit etwas gelblich werde, und hat dieses Gefärbtwerden desselben einer theilweisen Zersetzung, einer Oxydation seiner Bestandtheile, nicht mit Unrecht zugeschrieben. Man könnte daher bei seiner Anwendung als kryometrische Substanz eine ähnliche theilweise Zersetzung und ein damit verbundenes Unrichtigwerden des Instruments befürchten. Diese Besorgnifs dürfte indefs vor der Hand zu weit getrieben seyn; denn der Schwefelalkohol wird weder von der Luft allein, noch vom Wasser allein zersetzt, wohl aber

Digitized by Google

dann, wenn man ihn längere Zeit so aufbewahrt, dafs er mit Luft und Wasser zugleich in Berührung steht. Nun ist hier die Flüssigkeit in der Thermometerröhre hermetisch eingeschlossen, und der Raum über der Flüssigkeitssäule, wenn auch nicht absolut luftleer, doch so gut als möglich von Luft befreit; man sollte also glauben, dafs jene Momente, welche sonst eine Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs in Schwefelsäure und Kohlensäure zu bewirken vermögen, hier gänzlich ausgeschlossen seyen. Denn man kann ja billigerweise fragen, wie das Oxygen nur in die Thermometerröhre gelangen sollte, um darin den Schwefel und das Carbon zu oxydiren?

Das *Jod* könnte vielleicht einige Veränderungen bewirken; bisher habe ich jedoch nichts der Art beobachtet; das Weitere wird der Erfolg lehren.

Unvollkommenheiten und Mängel dieses Instruments, die etwa in der Folge zum Vorschein kommen dürften, werde ich keineswegs verschweigen, sondern im Gegentheil, sobald ich solche beobachten würde, seiner Zeit getreulich auf selbe aufmerksam machen und sie zu entfernen trachten.

Hr. Kappeller hier in Wien hat sich die Mühe, die ihm die Anfertigung dieses Kryometers anfangs machte, nicht verdriefsen lassen, und mir ein Instrument geliefert, mit dem ich alle Ursache habe zufrieden zu seyn.

Zum Schlusse noch folgende Bemerkung. Da das Absenden dieses Aufsatzes durch einige nicht hieher gehörige Umstände einige Wochen verzögert wurde, so verglich ich während dieser Zeit das Kryometer mit einem 100theiligen Thermometer (dessen Röhre so lang ist, dafs jeder Grad der Skala noch deutlich in 10 Theile getheilt werden konnte, so zwar, dafs man wieder $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ eines Zehntelgrades durch das Augenmaafs mit ziemlicher Zuverlässigkeit zu bestimmen vermag), wozu die ziemlich starken Wechsel der Temperatur der Atmosphäre im heurigen Sommer eine nicht ungünstige Gele-

Digitized by Google

genheit darboten. Die sorgfältige Vergleichung beider Instrumente ergab bei der Reduction der Grade der Skala des einen Thermometers auf die Grade des andern eine solche Uebereinstimmung, wie man sie nur immer von zwei übereinstimmenden Thermometern erwarten kann [1]).

X. *Zur Geschichte des Thermometers.*

In der Sitzung der Pariser Academie vom 3. Juni d. J. theilte Hr. Arago aus einem Briefe des Hrn. Requien, in Avignon, folgende Stelle mit, die sich in einer, Hrn. d'Hombre-Firmas gehörenden schriftlichen Correspondenz des grofsen Linné befindet:

»*Ego primus fui qui parare constitui thermometra nostra ubi punctum congelationis* 0 *et gradus coquentis aquae* 100, *et hoc pro hybernaculis horti; si his adsuetus esses, certus sum quod arriderent.*«

(*Compt. rend. T. XVIII p.* 1063. — Es wäre von Interesse diese Angabe fernerweitig bestätigt zu sehen.)

1) Zufolge der Untersuchungen von Gay-Lussac (*Ann. de chim. et de phys. T. II p.* 130) und von Muncke (*Mém. présent. à l'acad. de St. Petersb. T. II p.* 483) würde indefs die Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs mehr mit der des Alkohols als mit der des Quecksilbers übereinkommen. *P.*

Digitized by Google

XI. *Chemische Untersuchung einiger Feldspäthe von Egersund; von Carl Kersten in Freiberg.*

Hr Professor Keilhau in Christiania übergab mir vor mehreren Jahren einige zum Feldspathgeschlechte gehörige Mineralien aus der Gegend von Egersund zur chemischen Untersuchung. — Da diese mehrere von Abich in seiner classischen Arbeit über die Feldspäthe [1]) mitgetheilte Wahrnehmungen und Vermuthungen bestätigen, und die chemische Zusammensetzung der untersuchten Mineralkörper eine merkwürdige Uebereinstimmung mit der chemischen Natur der von Forchhammer [2]) zerlegten Feldspathkrystalle zeigt, welche ein Doleritporphir in den geschichteten plutonischen Bildungen der Faröer enthält, — demnach unter diesen gleichzusammengesetzten Feldspäthen vielleicht eine, dem Geognosten interessirende Beziehung stattfinden möchte, so theile ich diese Untersuchungen in Folgendem mit.

1) Brauner Feldspath von Egersund.

Diesem Minerale hatte Hr. Prof. Keilhau die Etiquette: »brauner Feldspath (?) von Egersund« beigefügt. Es ist derb, zeigt aber ziemlich vollkommene Theilbarkeit nach zwei Richtungen. Auf der vollkommenen Spaltungsfläche besitzt es Glasglanz. Die Farbe ist braun, in's Nelkenbraune geneigt. Farbenwandlung ist nicht wahrzunehmen. Das Mineral ist durchscheinend bis halbdurchsichtig, etwas weniger hart als Orthoklas und von 2,71 spec. Gewicht. Stellenweise ist es mit einem grünen Minerale gemengt, welches Chlorit zu seyn scheint.

1) Dies. Ann. Bd. L S. 125. 341. 668 und Bd. LI S. 519.

2) Ebendaselbst, Bd. XXXV S. 331.

Digitized by Google

Für sich im Kolben stark erhitzt, giebt dieser Feldspath Spuren von Feuchtigkeit aus, die brenzlich riecht und alkalisch reagirt. — Er wird hierbei nicht unklar. Vor dem Löthrohre zwischen der Platinzange schmilzt er in dünnen Splittern leicht zu einem klaren farblosen Glase, wobei die äufsere Flamme intensiv *gelb* gefärbt wird. Borax löst ihn leicht zu einem durchsichtigen Glase auf, welches eine schwache Eisenreaction zeigt. — Von Phosphorsalz wird das gepulverte Mineral unter Abscheidung eines Kieselerdeskeletts sehr langsam zerlegt. — Das Glas ist farblos und ziemlich durchsichtig, wird aber bei starker Sättigung nach dem Erkalten opalartig. Bei Behandlung dieser Perle mit Zinn zeigte sich keine Reaction auf Titansäure. Soda löst das gepulverte Mineral sehr träge mit Brausen zu einem unklaren, etwas blasigem Glase auf. Eine Reaction auf Mangan ist bei dem Zusammenschmelzen desselben mit Soda auf Platinblech, auch auf Zusatz von Salpeter nicht wahrzunehmen. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wirken auf das geschlämmte Mineral schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Bei Unterstützung von Wärme wird es von diesen Säuren vollständig zerlegt, wobei die Kieselerde, ohne zu gelatiniren, als ein schleimiges, schmutzig weifses Pulver zurückbleibt. Ein Gehalt von Flufssäure ist in dem Minerale durch Erwärmen desselben mit Schwefelsäure nicht aufzufinden. — In der chlorwasserstoffsauren, beinahe farblosen Auflösung des Minerals bewirkte Schwefelwasserstoffgas keine Fällung; es waren darin Thonerde und Kalkerde (aufser dem Alkali) als Hauptbestandtheile enthalten, ferner kleine Mengen von Eisenoxyd und Talkerde. — Um zu ermitteln, in welchem Oxydationszustande das Eisen in dem Minerale sey, wurde geschlämmtes Pulver desselben in einem verschlossenen Glase durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die erhaltene neutralisirte Flüssigkeit gab weder mit Kaliumeisencyanid, noch mit Goldchlorid eine Reaction, wel-

Digitized by Google

ches zeigt, dafs das wenige Eisen in dem Minerale als Oxyd enthalten ist. — Besondere Versuche erwiesen die Abwesenheit von Zirkonerde, Ceroxyd u. s. w.

Das Mineral, welches zu den *quantitativen* Analysen verwendet wurde, glühte man zuvor in kleinen Stückchen stark aus. Es fand hierbei nur ein geringer Gewichtsverlust statt, welcher auf 1 Grm. 0,003 — 0,003 Grm. betrug. Das geglühte Mineral wurde hierauf fein gerieben, wobei man noch alle Theilchen entfernte, welche von dem ihm stellenweise beigemengten, oben gedachten grünen Minerale herzurühren schienen. Das freie Pulver wurde mit der 4fachen Menge kohlensauren Natrons gemengt, das Gemenge eine halbe Stunde im Platintiegel geglüht und die gefrittete Masse sodann mit diluirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Kieselerde wurde wie gewöhnlich abgeschieden und hierauf mehrmals mit kohlensaurem Natron geschmolzen, um sie auf Thonerde zu prüfen. In der chlorwasserstoffsauren Auflösung der geschmolzenen Masse bewirkte aber kohlensaures Ammoniak, nachdem die Kieselerde zuvor abgetrennt worden war, keinen Niederschlag von Thonerde.

Aus der von der Kieselerde zurückgebliebenen Hauptflüssigkeit wurde die Thonerde nebst dem wenigen Eisenoxyd durch kaustisches Ammoniak gefällt, wobei man einen Ueberschufs vermied. Der Niederschlag wurde nach dem Glühen und Wägen in Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst, die hierbei zurückbleibende kleine Menge Kieselerde abgeschieden und aus der Auflösung das Eisenoxyd durch einen Ueberschufs von Kalihydrat gefällt u. s. w. Die von der Fällung der Thonerde zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, und der erhaltene oxalsaure Kalk durch gelindes Glühen und Zusatz von kohlensaurem Ammoniak in kohlensauren Kalk wie gewöhnlich verwandelt. Die Flüssigkeit, aus welcher die Kalkerde gefällt worden war, wurde zur Trocknifs verdampft, die erhaltene Salzmasse

Digitized by Google

geglüht und dann wieder in Wasser gelöst. Bei dem Filtriren der Flüssigkeit blieben bisweilen noch Spuren von Kieselerde zurück. Aus ersterer wurden hierauf die kleinen Mengen von Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak in der Wärme gefällt, nachdem sie zuvor auf ein kleineres Volum durch Verdampfen gebracht worden war.

Zwei Analysen des gedachten Minerals auf die beschriebene Weise ausgeführt, lieferten nachstehende Resultate in 100 Theilen:

Kieselerde	=52,10	52,50	
Thonerde	=28,90	29,10	
Eisenoxyd	= 1,90	2,00	
Kalkerde	=11,72	11,66	
Talkerde	= 0,16	0,15	
Natron			4,01
Kali			0,50

wurden durch eine Analyse mit 4 Grm. des Minerals bei Anwendung von concentrirter, aus einer Platinretorte frisch destillirter Fluorwasserstoffsäure erhalten. Nach der Zersetzung des neutralen schwefelsauren Alkalis durch essigsauren Baryt u. s. w. wurde aus den gewogenen, in wenig Wasser aufgelösten Chlormetallen die äufserst geringe Menge Kali durch neutrales Platinchlorid gefällt. Die von dem Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wurde wiederholt verdampft, bis sich bei dem Aufweichen der Salzmasse mit Alkohol kein Platinchlorid mehr abschied. Phosphorsaures Natron zu einem kleinen Theile der Flüssigkeit gesetzt, bewirkte beim Eindampfen damit keinen Niederschlag, wonach das Mineral daher kein Lithion enthält. Aus der von der Fällung des wenigen Kalis rückständigen Flüssigkeit schieden sich beim freiwilligen Verdunsten kleine, gelbe, prismatische Krystalle von Natriumplatinchlorid aus. Die Zusammensetzung dieses Feldspaths ist mithin nach dem Mittel dieser Analysen:

Digitized by Google

		Sauerstoff.
Kieselerde	= 52,30	= 27,27
Thonerde	= 29,00	= 13,54
Eisenoxyd	= 1,95	= 0,58
Kalkerde	= 11,69	= 3,27
Talkerde	= 0,15	= 0,06
Natron	= 4,01	= 1,04
Kali	= 0,50	= 0,08
	99,60.	

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der starken Basen: Kali, Natron, Kalkerde und Talkerde, zu dem der Thonerde und des Eisenoxyds, so wie zu dem der Kieselerde, ist demnach wie

4,45 : 14,12 : 27,27.

Diese Zahlen nähern sich am meisten dem Verhältnisse:

1 : 3 : 6.

Es entspricht daher die Zusmmensetzung des untersuchten Feldspaths der Formel:

$$\dot{R}\,\dddot{S}i + \dot{R}\,\dddot{S}i,$$

welche Abich für den Labrador vom Aetna aufgestellt hat.

2) Zweite Feldspathabänderung.

Diese Abänderung von Feldspath war auf der Etiquette »Feldspath von Egersund (zur Noritformation von Esmark)« bezeichnet. In den mineralogischen Eigenschaften stimmt dieser Feldspath, mit Ausnahme, dafs er nach gewissen Richtungen ein schönes blaues Farbenspiel zeigt und der Farbe, ganz mit denen der vorbeschriebenen Varietät überein. Diese ist grau, in's Pflaumenblaue und Braune geneigt, daher dieses Mineral in dieser Beziehung manchen Abänderungen vom Axinit ähnelt. Es ist ebenfalls derb, besitzt indessen ziemlich vollkommene Theilbarkeit nach zwei Richtungen. Sein spec. Gewicht wurde zu 2,72 gefunden. Stellenweise ist es mit einem

Digitized by Google

grünen Minerale gemengt, dessen Natur ich, weil es mir an Material fehlte, nicht ermitteln konnte. Auch bemerkt man in der Masse des Feldspaths einzelne sehr kleine Parthien eines braunen, durchsichtigen, stark glänzenden Minerals, welches Zirkon zu seyn scheint.

Das Löthrohrverhalten dieses Feldspaths ist das nämliche, wie das des beschriebenen Feldspaths, nur enthält er eine Spur Manganoxyd. Wie dieser wird er als geschlämmtes Pulver von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, noch leichter durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt, wobei die Kieselerde als schleimige graue Masse zurückbleibt. In der Auflösung wurden keine anderen Basen, als Thonerde, Kalkerde, und Spuren von Eisenoxyd und Talkerde gefunden. Das abgeschiedene Eisenoxyd löste sich in Oxalsäure vollständig auf, enthielt daher kein Ceroxyd u. s. w. Die Versuche zur Auffindung anderer Basen, als der obengenannten, gaben negative Resultate.

Die Analyse des zuvor geglühten Minerals durch Aufschliefsen desselben mit kohlensaurem Natron lieferte folgende Ergebnisse:

		Sauerstoff.
Kieselerde	= 52,45	= 27,24
Thonerde	= 29,85	= 13,93
Eisenoxyd	= 1,00	= 0,30
Kalkerde	= 11,70	= 3,27
Talkerde	= 0,16	= 0,06
Manganoxyd	Spur	
Natron	= 3,90	= 0,99
Kali	= 0,60	= 0,10

wurden durch eine besondere Analyse mittelst Flufssäure auf die oben angegebene Weise bestimmt.

Die Sauerstoffmengen der stärksten Basen, der Thonerde und des Eisenoxyds, ferner der Kieselerde stehen in dem zerlegten Minerale in dem Verhältnisse wie:

4,42 : 14,23 : 27,24,

oder

Digitized by Google

oder nahe wie:

1 : 3 : 6,

so dafs es in seiner chemischen Mischung mit dem vorbeschriebenen übereinkommt.

3) Dritte Feldspathabänderung.

Dieselbe bildet sehr reine, blättrige Ausscheidungen in einer graulichweifsen, körnigen Feldspathmasse. Die Farbe des Minerals ist grau, in's Violette geneigt. Es ist durchscheinend, zeigt auf den unvollkommenen Spaltungsflächen lebhafte Farbenwandlung, ist etwas weniger hart als Orthoklas, und besitzt ein specifisches Gewicht von 2,705. — Sein Verhalten vor dem Löthrohre ist dem der beschriebenen Feldspäthe ganz gleich; auch wird es, wie diese, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure vollständig, unter Zurücklassung schleimiger, nicht gallertartige Kieselerde, zerlegt.

In der chlorwasserstoffsauren farblosen Auflösung wurden blofs Thonerde, Kalkerde, kleine Mengen von Eisenoxyd und Talkerde gefunden. — Fluor, Titansäure sind in dem Minerale nicht enthalten.

Die Analyse dieses Feldspaths geschah ebenfalls durch Aufschliefsen desselben mittelst kohlensauren Natrons. Da die Mengen von Kieselerde, Thonerde und Kalkerde, welche hierbei erhalten wurden, sehr nahe mit den übereinstimmten, welche die Zerlegung der beiden beschriebenen Feldspäthe geliefert hatte, so wurde keine besondere Analyse zur quantitativen Bestimmung der Alkalien unternommen. Ich hielt es für hinreichend, die Anwesenheit beider dadurch zu constatiren, dafs die Auflösung dieses Feldspaths in Chlorwasserstoffsäure, nach der Fällung des Kalks durch oxalsaures Ammoniak, zur Trocknifs verdampft und der Rückstand geglüht wurde. Nach dem Aufweichen desselben mit Wasser blieb ein wenig kohlensaure Talkerde zurück. Ein Theil der Flüssigkeit wurde nach Zusatz von phosphorsaurem Natron zur Trock-

Digitized by Google

nifs abgedampft. Beim Aufweichen der trocknen Masse mit Wasser löste sie sich völlig auf. Platinchlorid schlug aus einem anderen Theil der Flüssigkeit nur sehr wenig Kaliumplatinchlorid nieder, dagegen krystallisirte bei dem freiwilligen Verdunsten der vom letztgenannten Salze getrennten Flüssigkeit Natriumplatinchlorid in ziemlicher Menge aus.

100 Theile dieses Feldspaths wurden zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoff.
Kieselerde	= 52,20	= 27,11
Thonerde	= 29,05	= 13,56
Eisenoxyd	= 0,80	= 0,24
Kalkerde	= 12,10	= 3,39
Talkerde	= 0,13	= 0,05
Natron mit etwas Kali	= 4,70	= 1,20
	98,98.	

In dieser Feldspathabänderung verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen der starken Basen zur Sauerstoffmenge in der Thonerde und in dem Eisenoxyde, so wie in der Kieselerde:

$$= 4{,}64 : 13{,}8 : 27{,}11 = 1 : 3 : 6.$$

Die drei zerlegten Feldspathvarietäten zeigen demnach eine gleiche Zusammensetzung, welche, wie bereits oben angeführt, nicht nur mit der des Labradors vom Aetna übereinstimmt, sondern auch mit der der Feldspathkrystalle aus dem Doloritporphyr der Faröer-Inseln.

Diese fand Forchhammer zusammengesetzt aus:

Kieselerde	= 52,52
Thonerde	= 30,03
Kalkerde	= 12,58
Talkerde	= 0,19
Natron mit einer Spur Kali	= 4,51
Eisenoxyd	= 1,72
	101,55

Digitized by Google

wonach die Formel für diese Feldspathkrystalle ebenfalls $\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i$ ist. Der wesentlichste Unterschied zwischen den Feldspäthen von Egersund und den von Forchhammer analysirten Feldspathkrystallen besteht darin, dafs in ersteren die geringe Menge Eisen als Oxyd, in letzteren aber, nach Forchhammer's Angabe, als Oxydul enthalten ist.

Die oben erwähnten Vermuthungen Abich's, welche durch die mitgetheilten Untersuchungen eine Bestätigung erhalten haben dürften, sind:

1) Dafs ein constanter Zusammenhang in der Zunahme des specifischen Gewichts der Feldspäthe mit der Zunahme der Kalkerde und Thonerde, bei gleichzeitiger Abnahme der Kieselerde, stattfindet, welches Verhältnifs auf eine genetische Abhängigkeit der kieselerdearmen Feldspäthe zu den kieselreichen hinzudeuten scheint.

Während nämlich der glasige oder Natronfeldspath von dem Epomoeo ein spec. Gewicht von 2,597, und der Orthoklas von 2,575 bei einem Gehalte von 66,6 bis 66,7 Proc. Kieselerde und 17 bis 18 Proc. Thonerde und 1,3 Proc. Kalkerde besitzen, zeigen die untersuchten Feldspäthe von Egersund das hohe spec. Gewicht von 2,71 bis 2,72 bei einem Gehalte von 29 bis 30 Proc. Thonerde und 11 bis 12 Proc. Kalkerde.

2) Dafs das Kali in den an Kieselerde ärmeren Feldspäthen (welche die vulkanischen Gesteine charakterisiren) von dem Natron und der Kalkerde *verdrängt* wird, während es in den an Kieselerde reichsten Feldspäthen, welche den entschieden plutonischen Gesteinen angehören, überwiegt.

3) Dafs Kali und Natron in die Reihe derjenigen isomorphen Basen gehören, welche sich in den Silicaten niemals abzustofsen scheinen.

Von Hrn. Prof. Keilhau darf man wohl Aufschlufs erwarten, in wiefern die geognostischen Verhältnisse, un-

Digitized by Google

ter welchen die untersuchten Feldspäthe bei Egersund vorkommen, für die angeführte Vermuthung Abich's sprechen, dafs die an Kieselerde armen Feldspäthe auf eine genetische Abhängigkeit von den an Kieselerde reichen hindeuten.

XII. *Untersuchung der Schaalenblende von Raibel in Kärnthen; von Demselben.*

Von dem verstorbenen Prof. Ancker in Grätz erhielt ich ein recht charakteristisches Stück der schaaligen Zinkblende von Raibel, mit dem Wunsche, dieses Mineral zu untersuchen, indem er die mehrfach aufgestellte Vermuthung theilte, dafs dasselbe eine, von der gewöhnlichen Zinkblende abweichende chemische Zusammensetzung haben dürfte.

Es bildete röthlichgelbe und leberbraune, nierenförmige Parthien, und zum Theil concentrisch schaalige Lagen um Bleiglanzkerne, und war von Schwefelkies und Kalkspath begleitet. Das Mineral ist undurchsichtig und inwendig wachsartig schimmernd. Beim Erhitzen im Kolben decrepitirt es nicht, und giebt Spuren Feuchtigkeit und schweflichter Säure aus; zugleich bildet sich eine geringe Menge eines weifsen, flüchtigen, unschmelzbaren Sublimats. Bei dem Erhitzen in einer offnen Glasröhre entwickelt sich schweflichte Säure, und es setzt sich in der Röhre ebenfalls eine Spur eines weifsen Sublimats an. Mit Soda auf Kohle giebt das Mineral einen starken Zinkbeschlag, der mit Bleioxyd gemengt ist. Nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution und starkem Glühen in der Oxydationsflamme wird Bleioxyd verflüchtigt. Durch Sichern des gepulverten Minerals mittelst des Sichertroges ergab sich, dafs auch die anscheinend reinsten Par-

Digitized by Google

thien desselben, an welchen mittelst einer scharfen Loupe keine fremdartigen Beimengungen bemerkt werden konnten, ein metallisches Mineral höchst fein eingemengt enthielten, welches in antimonhaltigem Bleiglanz bestand. Aus diesem Grunde wurde das Mineral zu den folgenden Versuchen wiederholt gesichert. Wird dasselbe mit concentrirter Essigsäure digerirt und die Säure nach dem Filtriren verdampft, so bleibt ein geringer weifser Satzrückstand, welcher aus Bleioxyd und Spuren von Antimonoxyd besteht. Bei der Zerlegung des Minerals durch Königswasser, wobei viel Schwefel abgeschieden wird, erhält man eine blafsgelbe Auflösung, aus welcher Schwefelwasserstoffgas eine geringe Menge eines röthlichgelben Schwefelmetalls fällt. Bei dem Behandeln desselben mit Soda auf Kohle war kein Arsenikgeruch wahrnehmbar; es bildete sich zunächst der Probe ein geringer Beschlag von Cadmiumoxyd, in einiger Entfernung davon ein weifser, flüchtiger Beschlag von Antimonoxyd. In der vor der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas zurückgebliebenen Flüssigkeit konnten blofs Zinkoxyd, nebst Spuren von Eisenoxyd und Schwefelsäure, aufgefunden werden.

Um den Wassergehalt des Minerals zu ermitteln, wurden 2 Grammen desselben, als feines Pulver, nachdem es längere Zeit bei 100° C. erwärmt worden war, in einer Kugelröhre stark geglüht, und das sich verflüchtigende Wasser aus derselben getrieben. Dasselbe betrug 0,8 Procent. Um die Schaalenblende auf einen Sauerstoffgehalt zu prüfen, wurde das geglühte Mineral in einem Strome getrockneten Wasserstoffgases in einer Kugelröhre erhitzt. Es bildete sich bei mehreren Versuchen stets eine kleine Menge Wasser, zugleich legte sich an dem oberen Theile der Kugel ein wenig eines grauen metallischen und orangefarbenen Sublimats an. Dieses löste sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf und die Prüfung dieser Auflösung zeigte, dafs es in metallischem Antimon und einer Spur Schwefelantimon be-

Digitized by Google

stand. Die Blende selbst hatte durch das Glühen in Wasserstoffgas keine sichtbare Veränderung erlitten. Um zu erfahren, ob die geringe Menge Wasser, welche sich erzeugt hatte, vielleicht auch von der Reduction eines Gehalts von Zinkoxyd in der Schaalenblende herrühre, wurde der Rückstand aus der Kugelröhre mit Kupferchlorid digerirt. Bei dem Schlämmen der Masse zeigte sich aber, dafs nicht die geringste Menge Kupfer reducirt worden war; auch entwickelte sich kein Wasserstoffgas, als ein Theil des oben gedachten Rückstandes aus der Kugelröhre mit höchst verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt wurde. Die geringe Menge von Wasser, welche sich bei dem Glühen der Schaalenblende in Wasserstoffgas erzeugt hatte, war demnach eine Folge der Reduction eines kleinen Antheils in der Blende enthaltenen Blei- und Antimonoxyds.

Die quantitative Analyse der Schaalenblende geschah auf die Weise, dafs sie als feines Pulver mit Essigsäure digerirt und der Rückstand sodann durch Königswasser nach bekannten Methoden zerlegt wurde. 100 Theile durch Sichern gereinigter Schaalenblende wurden zerlegt in:

64,22	Zink
32,10	Schwefel
1,32	Eisen
0,72	Antimon und Bleioxyd
0,80	Wasser
Spur	Cadmium
99,16.	

Hieraus folgt, dafs die Schaalenblende von Raibel in Kärnthen eine der gewöhnlichen Zinkblende analoge Zusammensetzung besitzt, indessen eine kleine constante Menge Wassers enthält. Diese kann daraus, auch nachdem die Blende zum zartesten Pulver zerrieben worden ist, durch längeres Erwärmen bei 100° C. nicht entfernt werden.

Digitized by Google

Die Schaalenblende enthält keinen Sauerstoff oder Zinkoxyd, und die geringe Menge von Blei- und Antimonoxyd, welche in ihr gefunden wurde, ist wahrscheinlich nur höchst innig beigemengt, und dürfte aus dem, die Schaalenblende begleitenden antimonhaltigen Bleiglanze entstanden seyn. Die ältere Analyse der Schaalenblende von Hecht d. J. (*Journ. d. mines, Vol. XLIX p.* 13) ist wahrscheinlich mit unreinem Materiale angestellt worden.

XIII. *Ueber das Vorkommen von Yttererde- und Ceroxydulsilicaten im sächsischen Erzgebirge; von Demselben.*

Mit einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Feldspathabänderungen des Erzgebirges beschäftigt, unternahm ich auch die Analyse der von Hrn. Prof. Breithaupt bestimmten und Oligoklas genannten Feldspathart von Boden bei Marienberg, namentlich wegen ihrer grofsen Aehnlichkeit mit dem Natronspondumen aus dem Granite bei Stockholm. Da in einigen Stücken dieser Feldspathabänderung kleine schwärzlichbraune Parthien einer Mineralsubstanz eingesprengt waren, in welchen einige vorläufige Versuche sogleich einen bedeutenden Gehalt an *Ceroxydul* nachwiesen, und ich deren Natur näher zu ermitteln wünschte, so verstattete mir der Administrator der hiesigen Königl. Mineralienniederlage, Hr. Buchwald, gefälligst den gesammten, ziemlich bedeutenden Vorrath des gedachten Feldspaths näher zu untersuchen, und daraus die erwähnten eingesprengten schwärzlichbraunen Parthien, so weit dieſs möglich war, ausschlagen zu lassen.

Diese zerfallen in zwei verschiedene Mineralien, welche indessen wohl auch Abänderungen ein und derselben Species seyn können.

Digitized by Google

Das eine Mineral besitzt folgende äufsere Charaktere:
Farbe: pechschwarz;
Strichpulver: grünlichgrau;
äufsere Gestalt: runde, theils längliche Körner von der Gröfse eines Senfkorns;
Durchsichtigkeit: undurchsichtig;
Glanz: geringer Fettglanz;
Bruch: uneben bis flachmuschlig;
spröde;
Härte: härter als Orthoklas;
specifisches Gewicht: zwischen 3,0 bis 3,5. Dasselbe konnte nur mit sehr wenig Material approximativ bestimmt werden.

Das Mineral scheint leicht der Zerstörung unterworfen zu seyn, denn der es einschliefsende Oligoklas ist, wie man diefs häufig auch bei dem Orthit bemerkt, von dem Minerale braun und rothbraun gefärbt. Diese Färbung des Oligoklases rührt, wie eine besondere Untersuchung der gefärbten Parthien erwies, von Eisenoxyd und Ceroxyd her.

Verhalten vor dem Löthrohre.

Für sich im Kolben erhitzt, entwickelt das Mineral ein wenig brenzlich riechendes Wasser und nimmt eine erbsengelbe Farbe an. Bei dem Glühen im Platinlöffel zeigten einige Stückchen eine plötzliche Lichtentwicklung, andere dagegen nicht. Diese war übrigens bei weitem schwächer, als bei vergleichenden Versuchen mit dem Gadolinit (Varietät *a*, nach Berzelius, von Ytterby und Broddbo). Bei der Lichtentwicklung zerspringt das Mineral nicht; bei stärkerem Glühen bekommt es Risse, ohne zu schmelzen. Auf Kohle erhitzt, schwellt es stark an, nimmt eine schmutzig röthlichgelbe Farbe an, und schmilzt endlich unter Aufschäumen zu einem schwarzen blasigen Glase.

Borax löst das Mineral leicht und in reichlicher Menge

Digitized by Google

zu einem in der Wärme braunrothen, nach dem Erkalten gelben Glase auf, welches auch bei starker Sättigung nicht emailweifs geflattert werden kann; und auf Kohle mit Zinn behandelt, vitriolgrün wird.

Von Phosphorsalz wird das Mineral sehr leicht zerlegt, wobei sich ein durchscheinendes Kieselerdeskelett abscheidet. Das warm gelbe, erkaltet farblose Glas zeigt, mit Zinn auf Kohle behandelt, keine Reaction auf Titansäure.

Mit Soda geschmolzen schwellt das Mineral an, und schmilzt damit zu einer schmutzig gelben Schlacke.

Auf Platinblech mit Soda und Salpetersäure geschmolzen, findet eine Reaction auf Mangan statt.

Das andere Mineral besitzt nachstehende Eigenschaften:

Farbe: bräunlichschwarz und röthlichbraun;
Strichpulver: grau;
äufsere Gestalt: $\frac{1}{4}$ Zoll lange, eingewachsene, sehr schwer vom Nebengestein abzulösende gerade Strahlen oder Prismen;
Glanz: Glasglanz, öfters gering;
Bruch: flachmuschlig bis uneben;
spröde;
Härte: härter als Orthoklas;
spec. Gewicht: es konnte wegen Mangels an reinem Materiale nicht bestimmt werden.

Auch dieses Mineral färbt den dasselbe umschliefsenden Oligoklas, wahrscheinlich in Folge von Zersetzung, röthlichbraun, und zwar verbreitet sich diese Färbung noch in gröfserer Entfernung von ihm, als bei der vorher beschriebenen Mineralsubstanz.

Verhalten vor dem Löthrohre.

Dieses Mineral giebt ebenfalls brenzlich riechendes Wasser beim Erhitzen im Kolben aus, zeigt aber beim Glühen niemals eine Feuererscheinung, wird röthlichgelb,

Digitized by Google

kann zu einer schwarzen Schlacke geschmolzen werden, und verhält sich im Uebrigen, so wie gegen die Flüsse, wie das zuerst beschriebene Mineral. Diese beiden Mineralsubstanzen zeigen daher einige Verschiedenheit unter einander, hinsichtlich der äufseren Gestalt, der Farbe, der Durchsichtigkeit, so wie rücksichtlich ihres Verhaltens beim Glühen. Das zuerst beschriebene Mineral dürfte sich, so scheint mir, am mehrsten dem Allanit von Jotun-Fjeld, das zweite dem Orthit von Ytterby nähern. Da aber Allanit und Orthit, nach den Untersuchungen von Scheerer, einander ganz nahe stehen, indem nur sehr geringe Verschiedenheiten unter ihnen stattfinden, so dürften vielleicht auch die oben beschriebenen Mineralien nur Varietäten einer Species seyn, worüber erst die quantitative Analyse, die mir bis jetzt wegen Mangels an reinem Minerale unmöglich war, entscheiden kann. Die qualitative chemische Zusammensetzung beider Mineralien ist die nämliche, und wurde durch folgende Versuche ermittelt.

Beide Mineralien lösen sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, wobei sich die Kieselerde als Gallerte abscheidet. Nach dem Glühen sind sie in gedachter Säure nur in sehr geringem Grade löslich, werden aber beim Digeriren mit etwas verdünnter Schwefelsäure vollständig, unter Zurücklassung hydratischer Kieselerde, zerlegt. Nachdem die Kieselerde aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Mineralien durch Eindampfen u. s. w. abgeschieden worden war, wurde sie mit Soda zusammengeschmolzen, worin sie sich vollständig auflöste. Die gelbe chlorwasserstoffsaure Auflösung der Mineralien wurde durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, hierauf mit Salpetersäure versetzt und etwas eingedampft. Man präcipitirte sie sodann mit einem Ueberschufs von Ammoniak, und digerirte den erhaltenen gelben hydratischen Niederschlag *in der Kälte* mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat. Nach der Filtration des darin

Digitized by Google

unlöslichen braunen Rückstandes wurde die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und bis zum Sieden erhitzt. Hierbei entstand zwar eine Trübung, welche die Gegenwart von Beryllerde anzudeuten schien. Da indessen der sehr geringe Niederschlag nicht weiter geprüft werden konnte, so ist es bis jetzt noch zweifelhaft, ob die untersuchten Mineralien Beryllerde enthalten oder nicht. Die besprochene alkalische Flüssigkeit wurde nun nach dem Filtriren mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, und die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Der hierdurch bewirkte weifse, hydratische Niederschlag bildete mit Schwefelsäure und Kali Alaunkrystalle, wurde beim Glühen nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution blau, und bestand daher in Thonerde. Der in ätzender Kalilauge unlösliche Rückstand wurde in wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei einige Flocken Kieselerde zurückblieben, und in die verdünnte blafsgelbe Lösung, nach dem Filtriren, eine Kruste krystallisirtes schwefelsaures Kali hineingestellt. Nach zwölf Stunden hatte sich ein weifser, pulviger Niederschlag am Boden des Gefäfses abgelagert, welcher abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali gewaschen wurde. Er löste sich in heifsem Wasser, welchem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt worden waren, *vollständig* auf. In dieser Lösung gaben Kalihydrat, kohlensaures Kali, und kaustisches und kohlensaures Ammoniak weifse, permanente Niederschläge, welche nach dem Glühen eine *zimmtbraune* Farbe annehmen. Um die Mineralien auf einen möglichen Gehalt an Thorerde zu prüfen, wurde der durch Ammoniak gefällte weifse, hydratische Niederschlag in wenig Schwefelsäure gelöst und die Auflösung erhitzt. Es schlug sich aber hierbei das für die Thorerde charakteristische weifse, wollige Sulphat nicht nieder, sondern es entstand vielmehr ein gelber durchscheinender Absatz von schwefelsaurem Ceroxyd. Das eben erwähnte geglühte zimmtbraune Oxyd

Digitized by Google

wurde mit höchst diluirter Salpetersäure digerirt. Es löste sich hierbei Etwas auf, und die einen Stich in's Rosenrothe zeigende Auflösung verhielt sich bei Gegenversuchen genau wie eine Lanthanauflösung. Der in verdünnter Salpetersäure unlösliche Rückstand lieferte, mit Schwefelsäure erwärmt, gelbes schwefelsaures Ceroxyd, welches beim Glühen roth, nach dem Erkalten aber wieder gelb wurde.

Die von dem schwefelsauren Ceroxydul-Kali abfiltrirte Flüssigkeit, welche mit schwefelsaurem Kali gesättigt war, wurde so weit wie möglich, ohne dafs jedoch ein Niederschlag entstand, mit Ammoniak neutralisirt, und hierauf mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich aus der Flüssigkeit ein weifses Pulver abgeschieden, welches nach dem Filtriren und Glühen eine weifse, in's Gelbe sich ziehende Erde zurückliefs. Diese löste sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, und bildete mit kaustischem Kali und Ammoniak weifse, voluminöse, durchscheinende Niederschläge, welche im Uebermaafse der Fällungsmittel unlöslich waren. Einfach-, so wie zweifach-kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak gaben ähnliche Niederschläge, die sich aber im Ueberschufs dieser Fällungsmittel wieder auflösten, besonders leicht in dem letzteren. Bei dem Kochen der Auflösung der Erde in kohlensaurem Ammoniak wurde diese anfangs wieder daraus pulverförmig gefällt, bei längerem Kochen gröfstentheils aber wieder aufgelöst. Kaliumeisencyanür bildete in der chlorwasserstoffsauren Auflösung einen copiösen, etwas bläulichen Niederschlag. Der durch Oxalsäure niedergeschlagene Körper besafs demnach die Eigenschaften desjenigen Gemenges von Oxyden, welches man bisher *Yttererde* nannte, und das, nach Mosander, bekanntlich aus Yttererde, Erbin- und Terbinerde besteht.

In der von der oxalsauren Yttererde abfiltrirten Flüssigkeit zeigten die Reagenzien Eisenoxyd an.

Digitized by Google

Aus der Hauptflüssigkeit, aus welcher Thonerde, Eisenoxyd, Ceroxyd, Lanthanoxyd und Yttererde gefällt worden waren, schlug oxalsaures Ammoniak eine ziemliche Menge Kalkerde nieder. Nach Abscheidung der oxalsauren Kalkerde wurde die Flüssigkeit mit einer reichlichen Quantität trocknen kohlensauren Natrons versetzt und zur Trocknifs abgedampft. Bei dem Aufweichen der Salzmasse mit Wasser blieb ein bräunlicher Rückstand, welcher aus manganoxydhaltiger Talkerde bestand.

Da die beschriebenen Versuche meinen Vorrath von diesen Mineralien erschöpft hatten, so war ich aufser Stand gesetzt, sie auf einen Alkali- und Flufssäure-Gehalt prüfen zu können.

Aus vorstehender ausführlicher Relation der mit den in Rede stehenden Mineralien angestellten Versuchen resultirt, dafs sie Ceroxydul, Lanthanoxyd, dem bisher Yttererde genannten Gemenge mehrerer Erden, Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd, Talkerde, Manganoxyd, Wasser und Kieselerde enthalten, und vielleicht auch noch Beryllerde, was für jetzt noch unentschieden ist.

Man hatte bis jetzt die Natur in Verdacht, als habe sie den Norden Europa's ein Monopol oder ausschliefsliches Privilegium auf die seltensten Elemente der Chemie verliehen; denn es war gewissermafsen eine Anomalie, wenn sich unter südlicheren Breitegraden eins derselben hie und da unter die Gesellschaft unserer gemeinen Erden und Oxyde mischte. Durch die Auffindung oben angeführter Körper, so wie des Vanadins [1]) in sächsischen Eisenerzen und in der Mansfelder Kupferschieferformation, glaube ich einen kleinen Beitrag zur Entfernung dieses Verdachts geliefert zu haben.

1) Es ist vor Kurzem bekannt gemacht worden, der Serpentin von Zöblitz in Sachsen enthalte Vanadin, *statt* des zuerst von Valentin Rose darin aufgefundenen *Chroms*. Dieses Anführen beruht indessen auf einer Täuschung, wie ich in einer Arbeit über die Zusammensetzung der in meiner Vaterstadt vorkommenden Mineralien nachweisen werde. K.

Digitized by Google

XIV. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Eudialyts; von C. Rammelsberg.*

Die erste Untersuchung dieses Minerals verdanken wir Trommsdorff, welcher es unter dem Namen »*grönländischer Hyazinth*« im Jahre 1801 analysirte, und darin Zirkonerde nachwies [1]). Die Analyse war indessen in mehrfacher Beziehung unvollständig. Eine genauere lieferte Gruner im Jahre 1803 [2]). Später, im Jahre 1819, machte Stromeyer, ganz unbekannt mit den Arbeiten seiner Vorgänger, eine vollständige Untersuchung des von ihm *Eudialyt* genannten Minerals bekannt [3]), und endlich beschäftigte sich fast gleichzeitig (1820) Pfaff mit diesem Gegenstande [4]), und glaubte in dem Fossil ein neues Oxyd gefunden zu haben, welches er *Tantaline* nannte, von welchem sich jedoch später ergab, dafs es Kieselsäure war.

Die Analysen von Pfaff und Stromeyer weichen nicht sehr von einander ab; denn es fanden:

	Pfaff.	Stromeyer.
Kieselsäure	54,10	52,4783
Zirkonerde	11,58	10,8968
Eisenoxyd	7,86	6,8563
Manganoxyd	2,93	2,5747
Kalkerde	10,80	10,1407
Natron	11,40	13,9248
Salzsäure	0,30	1,0343
Kupferoxyd	0,92	—
Wasser	1,66	1,8010
	101,55	99,7069.

1) Crell's chemische Annalen, I, S. 433.
2) Gilbert's Annalen, XIII, S. 491.
3) Ebendaselbst, LXIII, S. 379.
4) Schweigger's Journal, XXIX, S. 1.

Digitized by Google

Man hat für den Eudialyt in Folge dieser Untersuchungen die Formel:

$$\dot{Na}Cl\,,\ \left.\begin{matrix}\dot{Ca}^3\\ \dot{Na}^3\end{matrix}\right\}\ddot{\dot{Si}}^2+\left.\begin{matrix}\ddot{Zr}\\ \ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{\dot{Si}}$$

in Vorschlag gebracht, wonach sich die Sauerstoffmengen von $\dot{R}$, $\ddot{R}$ und $\ddot{\dot{Si}}$ wie 1 : 1 : 3 verhalten müssen. Berechnet man sie aus Stromeyer's Analyse, so sind sie dort $=6{,}18 : 5{,}74 : 27{,}26 = 2 : 2 : 9$ oder $1 : 1 : 4\frac{1}{2}$; die Formel entspricht also der Analyse keineswegs, welche eher zu $6\dot{R}\ddot{\dot{Si}}+\ddot{R}^2\ddot{\dot{Si}}^3$ führt.

Eben so wenig kann Frankenheim's Vorschlag angenommen werden, der Eudialyt sey $=3\dot{R}\ddot{\dot{Si}}+\ddot{R}\ddot{\dot{Si}}^2$ [1]); denn dann müfste jenes Verhältnifs $=6 : 6 : 30 = 1 : 1 : 5$ seyn.

Abgesehen von dieser Unsicherheit über den wahren Ausdruck eines so gut charakterisirten Minerals, als es der Eudialyt ist, war es noch die Frage, ob das Eisen wirklich als Oxyd darin enthalten sey, oder vielleicht als Oxydul, in welchem Fall natürlich die Formel ganz anders ausfallen mufs. Diefs veranlafste mich zu einer Wiederholung jener älteren Versuche, indem ich dazu Material, aus dem K. K. Mineraliencabinet in Wien erhalten, benutzte.

Wird gepulverter Eudialyt durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, so findet man durch die gewöhnlichen Reagentien, dafs das Eisen darin *als Oxydul* enthalten ist, begleitet von so kleinen Mengen Oxyd, wie sie leicht in jeder Eisenoxydulauflösung bei Luftzutritt sich bilden. Die bisherige Formel war also unrichtig.

Für die weitere Analyse wurde ein Theil des feingepulverten Minerals durch Salpetersäure in möglichst niedriger Temperatur zersetzt, um das Chlor bestimmen zu können. 2,69 lieferten 0,129 Chlorsilber, entsprechend 0,031824 Chlor.

1) Dessen System der Krystalle, S. 55.

Digitized by Google

Ein anderer Theil wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt, die Kieselsäure nach dem Gelatiniren abfiltrirt, und die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt. Der aus Zirkonerde, Eisen und Mangan bestehende Niederschlag wurde in einem Versuche in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Weinsteinsäure, Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat versetzt, Schwefeleisen und Schwefelmangan abfiltrirt, und auf gewöhnliche Art getrennt; in einem anderen löste man ihn gleichfalls in der Säure auf, setzte Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat hinzu, und leitete so lange schweflige Säure in das Gemenge, bis die Zirkonerde rein weifs erschien, worauf das Ganze gekocht, und Eisen und Mangan aus der abfiltrirten, und mit Salpetersäure oxydirten Flüssigkeit erhalten wurden.

In der von der Zirkonerde und dem Eisen getrennter Auflösung befanden sich nun noch Kalkerde, Natron und etwas Kali neben ein wenig Kieselsäure, die nach bekannten Methoden erhalten wurden.

Die Kieselsäure, welche durch das Gelatiniren abgeschieden war, prüfte man nach dem Glühen durch Kochen mit kohlensaurer Natronauflösung auf ihre Reinheit. Sie hinterliefs jedesmal einen ansehnlichen weifsen Rückstand, der kein unzerlegtes Eudialyt und auch kein fremdartiger Begleiter seyn konnte. Hierdurch kam ich auf die Vermuthung, dafs Chlorwasserstoffsäure aus dem Eudialyt eine besondere Verbindung seiner Bestandtheile abscheide, und die Analyse bestätigte diese Vermuthung, indem sie zeigte, dafs das, was man leicht als unzersetztes Mineral oder als Fremdartigkeit ansehen konnte, ein Silicat von Zirkonerde, Kalk und Eisenoxydul war, in bestimmten Verhältnissen mit einander verbunden. Auch gaben die Analysen des Eudialyts sehr abweichende Resultate, wenn man diese Substanz ohne weiteres in Abzug brachte, denn man erhielt alsdann in zwei Versuchen:

Kie-

Digitized by Google

	I.	II.
Kieselsäure	37,02	44,09
Zirkonerde	12,53	15,60
Eisenoxydul	13,60	7,74
Kalkerde	15,22	13,55
Natron	17,77	15,92
Kali	1,06	0,85.

Ich habe den erwähnten Rückstand nur in II. für sich analysirt, was durch Glühen mit kohlensaurem Natron geschah. Er lieferte:

Kieselsäure	68,53
Zirkonerde	21,22
Eisenoxydul	4,35
Kalkerde	2,88
	96,98.

Das Fehlende besteht ohne Zweifel in Natron. Hier verhält sich der Sauerstoff von $\dot{R}$, $\dddot{Zr}$ und $\dddot{Si}$ nahe wie 1 : 3 : 18, so dafs diese Substanz als

$$\dot{R}\,\dddot{Si}^3 + \dddot{Zr}\,\dddot{Si}^3$$

angesehen werden kann. Ihre Menge betrug in Analyse I. 33,5 Proc., in II. hingegen nur 22,9 Proc. des angewandten Eudialyts.

Indem man nun ihre Bestandtheile zu den übrigen hinzufügt, erhält man folgendes Resultat, dem wir Stromeyer's Analyse, nach Verwandlung des Eisen- und Manganoxyds in Oxydul, anreihen wollen:

	I.	II.	Stromeyer.
Kieselsäure	47,59	49,92	52,48
Zirkonerde	15,44	16,88	10,89
Eisenoxydul	10,49	6,97	6,16
Manganoxydul	0,25	1,15	2,31
Kalkerde	11,09	11,11	10,14
Natron	11,81	12,28	13,92
Kali	0,70	0,65	
Chlor	1,19	1,19	1,00
Wasser (Glühverlust)	1,23	0,37	1,80
	99,79	100,52	98,70.

Digitized by Google

1,19 Chlor bilden mit 0,78 Natrium 1,97 Chlornatrium. Zieht man daher 1,05 Natron ab, so sind die Sauerstoffverhältnisse folgende:

	I.		II.		Stromeyer.	
$\dddot{Si}$		24,73		25,93		27,26
$\dddot{Zr}$		4,06		4,44		2,86
Fe	2,39		1,58		1,40	
Mn	0,05		0,25		0,52	
Ca	3,11	8,42	3,12	7,93	2,85	8,10
Na	2,75		2,87		3,33	
K	0,12		0,11			

Stromeyer's Analyse enthält zu wenig Zirkonerde und zu viel Kieselsäure. In den beiden von mir angestellten dagegen steht der Sauerstoff von $\dot{R}$, $\dddot{Zr}$ und $\dddot{Si}$ in dem Verhältnifs von 2 : 1 : 6. Diefs führt ungezwungen zu der Formel:

$$2\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + \dddot{Zr}\dddot{Si}^2.$$

Der Eudialyt hat folglich eine sehr einfache Zusammensetzung:

Nachschrift. Als diese vorstehenden Bemerkungen niedergeschrieben waren, erhielt ich das Juniheft von diesen Annalen (Bd. LXII St. 2), in welchem H. Rose bei Gelegenheit seiner Versuche über den Titanit gleichfalls die für die Mineralanalyse so wichtige Beobachtung vieler Fälle mittheilt (S. 265), dafs der aus einem zersetzten Silicat durch Kochen der Kieselsäure mit kohlensaurer Natronauflösung bleibende Rückstand nicht als unzersetzte Substanz ohne weiteres betrachtet werden darf, sondern von Neuem analysirt werden mufs, mithin eine Bestätigung dessen, was wir so eben beim Eudialyt gesehen haben, wobei noch der interessante Umstand hinzukommt, dafs in diesem Fall die Substanz eine

Digitized by Google

bestimmte Verbindung darstellt. Bei der Titansäure und der Zirkonerde ergänzen sich also die Beobachtungen gegenseitig.

XV. *Ueber die Farbe des Axinits; von W. Haidinger.*

Als ich im verflossenen Herbste mit meinem verehrten Freunde, Hrn. Prof. Zippe, mehrere Erscheinungen des Pleiochroismus in unserem montanistischen Museo betrachtete, lenkte er meine Aufmerksamkeit auf den Axinit, der auch interessante Resultate geben dürfte. Ich hatte das Factum eines Dichroismus bereits früher bemerkt, und tiefere violette Schattirungen in der Richtung senkrecht auf die Flächen von $\bar{P}r+\infty(r)$, Taf. II Fig. 18 und 19, in Vergleich mit den übrigen Richtungen angegeben [1]).

In dem von Zippe selbst bearbeiteten zweiten Theile der Mohs'schen Mineralogie heifst es für diese Eigenschaft:

»Farbe nelkenbraun, in verschiedenen Nüancen, in's Pflaumenblaue und Perlgraue geneigt [2]).

Haüy hat blofs violett, grün durch Beimengungen von Chlorit, und weifslich [3]).

Phillips sagt: Seine gewöhnliche Farbe sey eine Art violblau, daher er auch einst *violetter Schörl aus dem Dauphiné* hiefs; manchmal indessen sey er weingelb, oder fast farblos und durchsichtig [4]).

1) *Treatise on Mineralogy, Vol. II p.* 343.

2) Naturgeschichte des Mineralreichs, Th. II S. 379.

3) *Traité*, 2. *Ed. T. II p.* 564.

4) *Introduction to Mineralogy*, 3. *Ed. p.* 43.

Digitized by Google

v. Leonhard giebt violblau, nelkenbraun in's Graue, selten in's Grünliche, Lichtstrohgelbe und Weifsliche [1]).

Als ich durch den Kalkspathapparat die Farbencontraste des Axinits aufsuchte, erhielt ich wohl sehr deutliche, aber so mannichfaltige Resultate, dafs ich lange über das Gesetz der Farbenvertheilung zweifelhaft blieb. Der anorthische Charakter des Krystallsystems, die scharfen schneidigen Kanten, welche selten erlauben durch parallele Flächen hindurchzusehen, und die Undurchsichtigkeit des angewachsenen Theils der Krystalle widersetzten sich der Beobachtung. Endlich gab ich die Idee gänzlich auf, an der Hand der krystallographischen Evidenz fortzuschreiten, und liefs durch den hiesigen geschickten Edelsteinschneider, Hrn. J. Weniger, aus einem durchsichtigen Axinitkrystall-Fragment eine Kugel schleifen, von dem Durchmesser von $1\frac{1}{7}$ Lin., und nun erschien zwar eine überraschende und glänzende Farbenmannichfaltigkeit, schon durch den gleichen Durchmesser in den verschiedenen Richtungen auf's Beste gegen einander gehalten, aber auch zugleich war es eben so einfach und leicht, die Lage der Axen, nachdem die Farben geordnet sind, zu verfolgen, Taf. II Fig. 20 bis 23.

Zuerst bemerkte man, wie beim Cordierit, dem Andalusit u. s. w. die vier Paare dunkel gefärbter, die resultirenden optischen Axen begleitender hyperbolischer Sectoren, hier von ziemlich dunkel violblauer Farbe. Wurden sie in einer einzigen Horizontalebene sich um die Axe AB herumbewegend betrachtet, so erschienen sie nicht einfach nach oben und unten gestellt, sondern sie wichen von der senkrechten Lage um etwa 25° ab, so wie die dazwischen liegenden hellen Büschel eine gegen den Horizont unter ungefähr 25° geneigte Lage besafsen, und zwar auf die Weise, wie es in Taf. II Fig. 20 bis 23 dar-

1) Handbuch der Oryctognosie, S. 455.

Digitized by Google

gestellt ist. Je zwei Paare hintereinanderfolgend, 2 und 3, 1 und 4, hatten gleiche Neigung; entgegengesetzte Neigung wieder mit den dazwischenliegenden, 1 und 2, 3 und 4. Der Winkel der optischen Axen beträgt zwischen den gleichgeneigten Systemen, 2 und 3 oder 1 und 4, über *E* und *F* etwa 107°, zwischen den convergirenden, 1 und 2, 3 und 4, über *C* und *D* das Supplement von etwa 73°.

Zunächst dem zwischen den violblauen Sectoren hindurchgehenden helleren Raume gewahrt man an den Sectoren anliegende Farbenränder von den glänzendsten prismatischen Tinten, und zwar auf der einen Seite roth, auf der andern blau, alles in symmetrischer Austheilung, so wie es in den Figuren dargestellt ist. An den Stellen, wo die Sectorensysteme in ihrer Lage abwechseln, sind die convergirenden Sectoren mit einem *rothen*, die divergirenden mit einem *blauen* Keile eingefafst, von den in gleicher Neigung aufeinanderfolgenden wechseln die Farben kreuzweis ab. In den Fig. 20 und 22 Taf. II ist diese Vertheilung der farbigen Keile durch ein Trapez, und in den Fig. 21 und 23 durch einen Rhomboïdes angedeutet. Zwischen den rothen und blauen Rändern erweitert sich zu beiden Seiten ein helleres gelbliches Licht in die angränzenden Farben der Kugel. Die violetten Sectoren in der Richtung der optischen Axe gesehen, erscheinen beim Durchsehen durch die Kugel wie in Fig. 24.

Die Farben, welche man an dieser unmittelbar, alles in gewöhnlichem Lichte beobachtet, sind 1) in der Richtung *CD* ein blasses *Olivengrün*, dem Weingelben nahe, die durchsichtigste Stelle des Minerals; 2) in der Richtung *EF* ein reiches *Zimmtbraun* oder Röthlichbraun, klar und durchsichtig, aber dunkler als das vorige; 3) in der Richtung *AB* die Mischung aus diesen beiden, ein deutliches, doch etwas bräunliches *Perlgrau*.

Diese drei Farben mischen sich, wo sie sich treffen, auch mit den Ausgehenden der violblauen Sectoren, und

Digitized by Google

bringen dadurch mannichfaltige, zum Theil sehr schöne Farbenschattirungen hervor, so pflaumenblau zwischen violblau und zimmtbraun, strohgelb, zwischen zimmtbraun und olivengrün.

Der rasche Wechsel dieser Farben, wenn man die Kugel gegen das Licht hält, in ihrer grofsen Mannichfaltigkeit, wird von keiner anderen bekannten Mineralspecies erreicht. Nach Maafsgabe der gleichzeitig stattfindenden Grade der Durchsichtigkeit reihen sie sich wie folgt: 1) Olivengrün, 2) Weingelb, 3) Strohgelb, 4) Perlgrau, 5) Zimmtbraun, 6) Nelkenbraun, 7) Pflaumenblau, 8) Violblau. — Hiezu kommen noch in der Liste die prismatischen blauen und rothen inneren Ränder oder Farbenkeile der Sectoren, und dazwischen das helle, gelbliche Weifs der Lichtbüschel.

Die Untersuchung im polarisirten Lichte giebt Phänomene, analog den Erscheinungen anderer Körper mit drei Axenfarben. Die Farben werden nach den drei Linien AB, CD und EF zertheilt in dunkel Violblau, Zimmtbraun und blafs Olivengrün.

In der dichroskopischen Lupe [1]), Taf. II Fig. 25, ist das obere Bild von Fig. 20 oder 22 blafs olivengrün, das untere dunkel violblau, das obere Bild von Fig. 21 oder 23 ist zimmtbraun, das untere dunkel violblau. — Stellt man die Kugel so, dafs in Fig. 20 die Linie FE als horizontale Axe fest bleibt, aber C oben, D unten liegt, so erscheint die perlgraue Farbe in der Richtung AB. Durch den Kalkspath wird sie zerlegt. Das obere Bild erscheint blafs olivengrün, das untere von einem reichen Zimmtbraun.

Nachdem nun die Lage der Farbenrichtungen gegen einander aufgefunden war, gelang es ziemlich, die Uebereinstimmung gleicher Schattirungen auf die Krystallform zu übertragen. Doch zeigen die Tinten der Krystalle manches Abweichende, und da mir keine grofse Auswahl von Krystallen zu Gebote stand, so mag darin noch

1) Von δίχροος, zweifarbig.

Digitized by Google

Manches zur weiteren Ausführung und theilweisen Berichtigung übrig bleiben.

Im gewöhnlichen Lichte erscheinen die Krystalle in der Richtung der Kanten zwischen *r* und *P* betrachtet perlgrau; senkrecht auf die Fläche *r* blafs olivengrün; senkrecht auf diese beiden Richtungen, d. h. in der Fläche *r*, und senkrecht auf die Kanten zwischen *r* und *P* zimmtbraun. — Die violblaue Farbe der Sectorensysteme gleitet über die blasse Erscheinung der Flächen *r* in gewissen Stellungen hinweg, und giebt die schönen Nüancen, auf welche sich die Angabe in meiner englischen Ausgabe der Mohs'schen Mineralogie bezieht.

Durch den Kalkspath erscheint in der Richtung *rP*, Fig. 26 Taf. II, in der Stellung *a* das obere Bild zimmtbraun, das untere olivengrün; senkrecht auf die Fläche *r* in der Stellung *b* das obere Bild olivengrün, das untere violblau; senkrecht auf die beiden vorhergehenden in der Stellung *c* das obere Bild zimmtbraun, das untere violblau.

Die drei Hauptfarben des Axinits, blafs olivengrün, zimmtbraun und violblau, zeigen sich auf diese Art sehr regelmäfsig gegen die Krystallform orientirt. Die optische Mittellinie steht dem Ansehen nach senkrecht auf der Längsfläche *r*, für die optischen Axen sowohl, als für den Durchgang der theilweis absorbirten Farbenschattirungen. Es läfst sich erwarten, dafs die Analogien in der Vertheilung der Farben pleiochromatischer Körper, wenn man sie einst vollständiger untersucht haben wird, denn die allgemeinen Gesetze sind noch nicht durchgreifend festgestellt, auch in Bezug auf die Analogien von den zu verschiedenen Krystallsystemen gehörigen Species zu einander, in ihrer Form und Stellung manches Licht verbreiten werden. Vorläufig sind hier einzelne directe Beobachtungen mitgetheilt, und ich wünsche nur, dafs sie Veranlassung zu einer weiteren Untersuchung dieses interessanten Minerals geben mögen.

Digitized by Google

Zusatz. Noch ist folgende Angabe aus Brewster's *Edinburgh Journal of Science* (1825), *Vol. II p.* 366, hier nachzutragen.

»Der Dichroismus des Axinits ist bereits (von Brewster) beobachtet und beschrieben worden, und zwar in den *Philosophical Transactions* für 1819, *p.* 20 [1]); aber Hr. Haidinger beobachtete einen Krystall aus Cornwall in Hrn. Allan's Sammlung, an welchem er sehr merkwürdig ist; und er liefs ihn schneiden, um den Dichroismus vortheilhafter darzustellen. Wenn man durch die Flächen *rr'* der Axinitfiguren in Haüy und Mohs hindurchsieht, so giebt es eine gegen die Fläche *t* geneigte Linie, in welcher das gewöhnliche durch die Platte hindurchgelassene Licht ein Minimum ist, und von dunkelrother Farbe, aber nicht polarisirt, oder vielmehr aus zwei übereinanderliegenden Büscheln, die in entgegengesetzter Richtung polarisirt sind. Vergröfsert man die Neigung gegen *t*, so wird das Licht heller und weifser, und alles in einer Richtung polarisirt, als ob es durch eine Säule von Glasplatten gegangen wäre. Dreht man die Platten in entgegengesetzter Richtung gegen *x*, so wird dieselbe Wirkung hervorgebracht. Diese Erscheinungen hängen deutlich von der Absorption des einen Strahls durch den Krystall ab, so wie es in dem Artikel *Optics*, der *Edinburgh Encyclopaedia*, *Vol. XV p.* 601, beschrieben ist.«

1) Nämlich: „*Axinit, röthlichweifs*, wenn die Axe des Prisma's in der primitiven Polarisationsebne liegt; *gelblichweifs*, wenn sie senkrecht darauf steht."

Digitized by Google

XVI. *Ueber eine neue Art von regelmäfsiger Zusammensetzung am Dolomit; von Demselben.*

Die interessanten Suiten der Mineraliensammlung der K. K. Hofkammer im Münz- und Bergwesen wurden kürzlich durch ein Stück des Zillerthaler Spargelsteins vermehrt, welches der K. K. Hofrath und Director J. Stadler von Hall eingesandt hatte.

Zugleich mit dem Spargelstein in den bekannten rundlichen Massen sind eben so gestaltete, aber vollkommen theilbare grofse Individuen eines blafs nelkenbraunen, ziemlich durchsichtigen Dolomits in dem grünen Talk eingewachsen, so wie auch theilbare Parthien eines weifsen Cölestins.

Ein abgebrochenes Stück Dolomit, plattenförmig, etwa eine halbe Linie dick, zwischen zwei Theilungsflächen eingeschlossen, zeigte, gegen das Licht gehalten, eine Aufeinanderfolge paralleler bandartiger Streifen in der Richtung der geneigten oder kleinen Diagonale des Rhomboëders $R = 106° 15'$, von den allerschönsten grünen, rothen, blauen Farben. Sie rühren von einer besonderen Art regelmäfsiger Zusammensetzung her.

An dem isländischen Doppelspathe hatte man längst in den durchsichtigsten Stücken manchmal Blättchen bemerkt, welche so dünn sind, dafs sie die Farben der dünnen Blättchen oder Farbenringe reflectiren. Vorzüglich bei den optischen Untersuchungen waren sie aufgefallen. Aber ihre Durchschnitte mit den Theilungsflächen am Kalkspathe sind, wie *A*, *B*, *C*, *D*, Taf. II Fig. 27, theils den Kanten, theils den längeren oder horizontalen Diagonalen der Rhomben parallel; denn die Blättchen selbst sind nichts anderes als Resultate der

Digitized by Google

Zwillingskrystallisation, indem man sich ihre Lage vollkommen erklären kann, wenn angenommen wird, dafs das zwischen zwei Flächen enthaltene Stück gegen die angränzenden Theile des Rhomboëders eine um 180° verschiedene Lage habe in Beziehung auf eine Axe, welche senkrecht auf diesen Blättchen steht. Auch kann man den Winkel an den zwei Linien zwischen B und C, oben 143° 44′ ausspringend, unten $=180°+36°\ 16'$ einspringend beobachten. Am deutlichsten erscheint die Lage eines solchen Blättchens $FGBC$ dargestellt in dem Hauptschnitte, Taf. II Fig. 28.

Ganz verschieden ist die Lage der Zwillingsblättchen am Dolomit. Die Beobachtung ist in Fig. 29 Taf. II möglichst nach den natürlichen Gröfsenverhältnissen gegeben. Das Rhomboëder der Theilbarkeit von 106° 15′ ist zwischen R und der Gegenfläche ganz dünn. In Fig. 30 Taf. II ist das Rhomboëder zur vollständigen Symmetrie ergänzt, so dafs die Durchschnitte mit der ihnen eigenthümlichen Lage erscheinen. Sie sind bei zwei benachbarten Flächen, AB und BC, parallel den geneigten Diagonalen. Die verbindende Linie AC ist der unteren horizontalen Diagonale in Fig. 30 parallel, in Fig. 29 übereinstimmend mit DC, während AD der Diagonale BC parallel wird.

Aus der Betrachtung der Figur ist augenscheinlich, dafs die Zusammensetzungsfläche parallel seyn mufs einer Fläche des nächst schärferen Rhomboëders der Hauptreihe oder $2R'$. Eine dickere Lage ist in Fig. 31 Taf. II gezeichnet. Nach dem allgemeinen Gesetze der Zwillingsbildung ist der Winkel $ADE=CDE$, ferner $HED=FED$, und gleichartiges berührt sich in den Zusammensetzungsflächen, daher die dünnen Blättchen schmale Flächen zwischen parallelen Kanten zeigen. Von den Flächen R, R', R'' ausgehend, trifft man auf einspringende Winkel, von den Abschnitten gegen die Ecke N zu auf ausspringende. Die Winkel bei BA und BC

Digitized by Google

sind gleich der doppelten Neigung von R gegen $2R'$ und ihrem Supplement zu 360°, also $=2(129° 48')$ $=180 + 79° 36'$ und $100° 24'$, die Winkel bei AC, Fig. 30 Taf. II, bestehen aus Theilen der Hauptschnittswinkel von R und $2R'$, nämlich BHM, Fig. 31 Taf. II, $=43° 52'$ für R und $AHM = 62° 30'$ für $2R'$, zusammen $=106° 22'$ und $180° + 73° 38'$.

Die zwei regelmäfsig zusammengesetzten Individuen schliefsen am Kalkspath mit ihren Axen den doppelten Winkel GIH, Fig. 28 Taf. II, $=45° 23'$, also $90° 46'$ und $89° 14'$ ein.

Am Dolomit ist dieser Winkel doppelt so grofs als HAM, Fig. 31 Taf. II, $=27° 29'$, also der Neigungswinkel der Axen $=54° 58'$ und $125° 2'$.

Beim Kalkspathe bemerkt man durch die Fläche R, durch das Blättchen $ABCD$, und die der R gegenüberliegende, bei recht klaren Stücken nebst den zwei Hauptbildern, z. B. einer schwarzen Linie, die der horizontalen Diagonale des Rhomboëders parallel ist, noch andere schwache Bilder. Das Phänomen wird deutlicher und glänzender, wenn man durch ein vor das Auge gehaltenes Stück Doppelspath ein Kerzenlicht so betrachtet, dafs die Länge der Flamme dieser Diagonale parallel ist. Die zwei Hauptbilder, in zwei senkrecht auf einander stehenden Richtungen polarisirt, wie man leicht durch eine Turmalinplatte untersuchen kann, mit welcher man das in's Auge gelangende Licht auffängt, bleiben immer gleichweit von einander entfernt, so dafs sie bei einiger Entfernung des Lichtes vom Beobachter, der das Kalkspathrhomboëder noch immer an das Auge hält, sich beinahe decken. Das Bilderpaar ist auf jeder Seite, senkrecht gegen die Kanten, welche der Durchschnitt der Flächen R mit den Zwillingsblättchen $\frac{1}{2}R'$ hervorbringt, von einem Bilde begleitet. Die Seitenbilder sind schwächer als die Hauptbilder, aber wie diese, also entgegengesetzt polarisirt; sie entfernen sich von einander bei

Digitized by Google

gröfserer Entfernung der Lichtflamme, und sind auf der inneren Seite mit den rothen und gelben, auf der äufseren mit den grünen und blauen Rändern eingefafst. Sieht man in der Richtung ziemlich senkrecht auf $\frac{1}{2}R'$, so stehen die Bilder am nächsten und sind ungefärbt; die lebhaftesten Farben erscheinen, und die Bilder entfernen sich zugleich am meisten, wenn man in der Richtung senkrecht auf die Axe des Rhomboëders hinsieht. Die Farben der Säume gehen durch die umgekehrten Nüancen wieder in die zuerst beobachteten.

Die Erscheinung der Bilder beruht darauf, dafs ein Strahl ursprünglich in zwei entgegengesetzt polarisirte gebrochen, bei dem Zwillingsblättchen wieder zum Theil depolarisirt wird, wodurch in dem zweiten Prisma aus einer Fläche von $\frac{1}{2}R'$ und der entgegengesetzten Fläche von R bestehend, eine zweite doppelte Brechung, und also überhaupt Sonderung des einen Strahles in vier Bilder möglich ist.

Betrachtet man eine Kerzenflamme durch Kalkspathrhomboëder, die Zwillingsblättchen in zwei oder in allen drei Richtungen enthalten, so vervielfacht sich die Erscheinung, und das Hauptbild, selbst aus zweien zusammengesetzt, ist von einem ganzen Systeme in ein Sechseck gestellter Lichter umgeben. Diefs ist bei manchen halbdurchsichtigen Kalkspathen der Fall, unter anderen bei dem von Mariatrost bei Grätz. Die Bilder sind dann freilich nicht mehr genau zu unterscheiden, sondern bilden helle Gegenden oder Flecken, welche die angegebene Lage besitzen.

Bei dem Dolomitbruchstück, welches in Fig. 29 Taf. II gezeichnet ist, und nebst dem dort gezeichneten Zwillingsblättchen $ABCD$ eine ganze Reihe paralleler Blättchen zeigt, ist die Lichterscheinung besonders auffallend. So wie im gewöhnlichen Lichte schon die Streifen mit grünen, rothen, blauen Farben erscheinen, so auch die Bilder der Kerzenflamme, und zwar eine ganze Reihe

Digitized by Google

derselben, wenn man die Streifen vertical nimmt, alle in horizontaler Folge, und zwar das hellste ungefärbt in der Mitte, und dann zu beiden Seiten parallel und senkrecht auf den Hauptschnitt polarisirt von den glänzendsten prismatischen Farben. Sie bilden vorzüglich ein mittleres System von einer Haupt- und zwei begleitenden ähnlichen Zusammenordnungen, die stärker gefärbt sind, und sich von der Mitte entfernen, wenn man sie in horizontaler Richtung um eine Verticallinie zu drehen beginnt. Ueberhaupt entfernen sie sich mehr von einander, je mehr man senkrecht auf die Axe des Rhomboëders hinsieht, und nähern sich, wenn die Hauptaxe sich der Richtung des Sehens nähert.

Im Ganzen hängt auch diese Erscheinung von dem zweimaligen Procefs der doppelten Strahlenbrechung durch die Zwillingsblättchen verursacht, ab. Die Deutung jedes einzelnen Bildes, nach Farbe und Stellung, erfordert jedoch zu viel Zeichnung und Calcul, als dafs ich daran denken könnte, diefs hier zugleich mit der ersten Nachricht über ein Phänomen zu geben, welches an und für sich durch die Leichtigkeit der Beobachtung und die glänzende Schönheit der Farbentöne das Auge fesselt.

Die Zwillingsblättchen am Kalkspath bemerkt man bekanntlich nicht blofs an den vollkommen durchsichtigen Krystallen oder halbdurchsichtigen Varietäten; auch an den nur durchscheinenden sind sie sehr häufig in grofser Deutlichkeit vorhanden. Die Theile der Masse trennen sich auch wohl gerne in den Zusammensetzungsflächen. In den allermeisten Fällen sind die Flächen parallel dem Rhomboëder $\frac{1}{2}R' = 134° 57'$, welche man beim Zerschlagen gewisser Kalkspathvarietäten erhält, nicht Theilungs-, sondern Zusammensetzungsflächen. Eine einzelne von diesen Flächen nimmt an dem Grundrhomboëder eine Axenkante mit parallelen Seiten hinweg, wie $ABCD$, Fig. 27 Taf. II.

Ein Stück von dem mit Spargelstein vorkommenden

Digitized by Google

Dolomit vom Greiner, der ein analoges Verhältnifs in Bezug auf die oben beschriebene Zusammensetzung nach $2R'$ zeigt, aquirirte ich kürzlich von Hrn. Prüfer für das K. K. montanistische Museum. Auf den Theilungsflächen erscheint Streifung nach den geneigten und nach den horizontalen Diagonalen, und eine der Ecken ist durch eine rauhe, aber vollkommen ebene Fläche hinweggenommen, welche, wie ABC in Fig. 30 Taf. II, die Lage einer Fläche von $2R'$ zeigt.

XVII. *Elektro-photometrische Studien; von Hrn. A. Masson.*

(Erste Abhandlung. Auszug. *Compt. rend. T. XVIII p.* 289.)

Um die Beziehungen zwischen dem elektrischen Fluidum und seinen Lichtwirkungen zu erhalten, suchte ich die Intensitäten der elektrischen Funken zu messen. In der Unmöglichkeit dazu die bekannten Photometer anzuwenden, die alle nur für anhaltende Lichter brauchbar sind, während die mittlere Dauer jener Funken blofs auf etwa ein Milliontel einer Secunde geschätzt werden kann, habe ich ein Verfahren angewandt, das auf folgenden Grundsätzen beruht. Wenn man in Gegenwart eines stäten Lichts eine in schwarze und weifse Sectoren getheilte Scheibe rasch umlaufen läfst, so gewahrt man, wie bekannt, eine weifse Scheibe. Wird dagegen die Beleuchtung durch ein instantanes Licht bewirkt, so erscheint die Scheibe ruhend, und man unterscheidet deutlich die Sectoren.

Wird die Scheibe zugleich durch ein permanentes und ein instantanes Licht (einen elektrischen Funken z. B.) beleuchtet, so sieht man die Sectoren, sobald das letztere die Scheibe hinlänglich erhellt. Die dazu erfor-

Digitized by Google

derliche Beleuchtung hängt von der Empfindlichkeit des Auges und der Intensität des permanenten Lichts ab. In allen Fällen aber wird das Verhältnifs, welches zwischen der Intensität beider Lichter bestehen mufs, damit man die Sectoren verschwinden sehe, constant seyn für ein selbes Individuum und eine selbe Disposition des Auges. Allgemein wird angenommen, dafs ein Schatten, den man auf weifses Papier fallen läfst, vor allem wenn man ihn bewegt, noch auf dem Grunde wahrgenommen werde, wenn er in der Beleuchtung einen Unterschied von etwa $\frac{1}{60}$ hervorbringt. Diese Gränze kann bei unseren Versuchen nahezu als das Verhältnifs der Intensitäten des permanenten und instantanen Lichts angenommen werden, bei welchem die Wahrnehmung der Sectoren aufhört; wohlverstanden variirt diese Gränze mit der Empfindlichkeit des Auges.

Um die Analogie begreiflich zu machen, die zwischen den Wirkungen des instantanen Lichts auf unsern Apparat und den beim Werfen eines schwachen Schattens auf einen weifsen Grund stattfindet, müssen wir hier etwas in's Einzelne gehen. Wenn die Scheibe sich rasch bewegt und durch ein stätes Licht beleuchtet ist, so erscheint sie weifs und macht einen bleibenden Eindruck. Im Augenblick, da das instantane Licht die Sectoren erleuchtet, wirken die den schwarzen Sectoren entsprechenden Theile der scheinbaren Scheibe so auf das Auge, wie wenn das instantane Licht nicht existirte, und die übrigen erhalten dagegen einen Zuwachs an Beleuchtung. Man befindet sich also unter folgenden Umständen. Das Auge erblickt Sectoren von gleichem Helligkeitsgrade als die Scheibe, wenn das instantane Licht nicht existirt, und die übrigen Sectoren ein wenig heller. Dieser, alleinig vom instantanen Licht herrührende Unterschied läfst die Eintheilung der Scheibe in Sectoren wahrnehmen, und, nach dem oben Gesagten, ist dieser Unterschied ein Bruchtheil des permanenten Lichts. Das Verhältnifs beider

Digitized by Google

Beleuchtungen hängt vom Organe des Beobachters ab. Es verdient hier bemerkt zu werden, dafs, wenn die weifsen und schwarzen Sectoren gleich grofse Oberfläche haben, die Helligkeit der Scheibe die Hälfte ist von der, welche ein permanentes auf einer ganz weifsen Scheibe hervorbringen würde. Sie würde blofs ein Zehntel davon betragen, wenn die schwarzen Sectoren eine zehn Mal gröfsere Oberfläche als die weifsen hätten. Wenn man folglich beim Vergleich von permanenten Lichtern mit einem instantanen einen Fehler in der Messung der von den ersteren erzeugten Beleuchtungen begeht, so mufs man denselben dividiren durch das Oberflächenverhältnifs der schwarzen und weifsen Sectoren, um den Fehler zu erhalten, der in den Messungen des gesammten permanenten Lichts begangen ist.

Der Apparat, den ich angewandt, und den ich *elektrisches Photometer* nenne, besteht einfach aus einer Scheibe von 8 Centimetern Durchmesser, mit 60 gleichen Sectoren. Sie wird durch ein Uhrwerk in Bewegung gesetzt, und macht zwei bis drei hundert Umläufe in der Secunde.

Die Elemente, deren Einfluſs auf die Intensität des elektrischen Lichts ich studirt habe, sind:

1) Die Schlagweite (*distance d'explosion*), die ich x nennen will; — 2) den Abstand y des Funkens von der Scheibe; — 3) den Abstand z des permanenten Lichts von derselben; — 4) die Oberfläche s der Condensatoren, die aus belegten Glasscheiben bestanden; — 5) die Dicke E dieser Condensatoren; — 6) die Natur der Pole des Funkens.

In einer künftigen Abhandlung werde ich den Einfluſs der Leitungsfähigkeit der vom Funken durchlaufenen Drahtleitung und die Einwirkung der Variationen des Condensationsvermögens der Condensatoren angeben.

Zahlreiche Versuche haben mich zu Gesetzen geführt, die sämmtlich eingeschlossen sind in die Formel:

I

Digitized by Google

$$I=[k(1+m(x-1)]^2\frac{s}{y^2E},$$

worin k und m Constanten (deren erste abhängt von dem Leitvermögen der Kette und der Substanz des Condensators) und I die Intensität der Beleuchtung, erzeugt vom Funken bei Einheit des Abstandes.

Die Natur der Kugeln, zwischen welchen die Entladung geschieht, ändert den absoluten Werth der Intensität des Lichts, ohne die in obiger Formel enthaltenen Gesetze zu ändern.

Wir sind durch unsere Versuche zu der Annahme geführt, dafs das elektrische Licht eine einfache Explosion in dem Aether ist, den sie in Bewegung setzt, und es steht zu glauben, dafs das von dem Funken fortgeführte Metall nicht die Ursache des Lichtes sey, dafs es dieses nur vermehrt, indem es die Leitungsfähigkeit der Kette erhöht. Wir glauben überdiefs, dafs der elektrische Funken auf zweierlei Weisen bei den chemischen Vereinigungen und Zersetzungen wirkt, nämlich erstlich als elektrischer Strom, und in diesem Falle zersetzt er, zweitens als glühender Körper, wegen des Glühens der wägbaren Stoffe, die er fortführt, und alsdann erzeugt er Verbindungen.

Wenn die Bedingungen zur Erzeugung eines elektrischen Funkens unverändert bleiben, ist auch die Intensität seines Lichtes constant. Diefs läfst uns glauben, dafs wir endlich eine constante photometrische Einheit gefunden haben. Es ist unnöthig hinzuzufügen, dafs das elektrische Photometer nicht blofs zur Messung instantaner Lichter, sondern auch zu der von permanenten gebraucht werden kann, so wie auch, wenn man ihm verschiedene Formen giebt, zum Studium der Intensitäten in den verschiedenen Theilen des Lichtspectrums.

Digitized by Google

XVIII. *Elektro-photometrische Studien; von Hrn. A. Masson.*

(Zweite Abhandlung. Auszug. *Compt. rend. T. XIX p.* 325.)

In dieser Arbeit habe ich mir vorgenommen, in der Formel, durch die ich das Gesetz der Entwicklung des elektrischen Lichtes ausdrücke, eine der Constanten zu bestimmen, nämlich das Verhältnifs zwischen den Licht- und Wärmemengen, die von einem selben elektrischen Strom entwickelt werden. Indem ich, durch eine neue Methode, die Empfindlichkeit des Auges mafs, glaube ich zu einigen, bei den photometrischen Untersuchungen nöthigen Principien gelangt zu seyn.

In meiner ersten Abhandlung habe ich für die Entwicklung des Lichtes bei elektrischen Entladungen die Formel aufgestellt:

$$I = k[1 + m(x-1)]^2 \frac{s}{y^2 E}.$$

Neue, ganz mit den früheren übereinstimmende Versuche haben ergeben, dafs, wenn m der Einheit gleich ist, die Intensität instantaner, wie die anderer Lichter, sich umgekehrt verhält wie die Entfernung vom erleuchteten Punkt, und dafs man, um das Gesetz der Entwicklung des elektrischen Lichtes auszudrücken, die Formel nehmen mufs:

$$I = \frac{k x^2 s}{y^2 E}.$$

Nach Hrn. Riefs und Hrn. Harris ist x proportional mit $\frac{q}{s}$, worin q die auf einem Condensator von der Oberfläche s angehäufte Elektricität vorstellt; da nun aus meinen Versuchen folgt, dafs x auch proportional mit E ist, so hat man:

Digitized by Google

$$x = \frac{bqE}{s}$$

und folglich:

$$I = \frac{k' q^2 E^2}{s^2} \cdot \frac{s}{E}.$$

Macht man E constant in dieser letzten Formel, so repräsentirt sie das von Hrn. Riefs entwickelte Gesetz der Wärmeentwicklung in einem vom Batteriestrom durchlaufenen Draht.

Da nach dem deutschen Physiker die elektrische Spannung in jedem Punkt des Condensators proportional ist x^2, so glaube ich aus seinen interessanten Arbeiten und den meinigen nachstehende Folgerungen herleiten zu können:

1) Die durch elektrische Entladungen erzeugten Lichtmengen stehen unter sich in demselben Verhältnifs, wie die Wärmemengen, die in einem vom Strome dieser Entladung durchlaufenen Draht entwickelt werden. Der eine Effect der Elektricität kann als Maafs des anderen dienen, und so begreift man die Möglichkeit, die photometrischen und elektrischen Messungen auf blofse thermometrische zurückzuführen.

2) Die durch elektrische Entladungen entwickelten Licht- und Wärmemengen sind proportional der Spannung des Fluidums auf dem Condensator, stehen im geraden Verhältnifs zur Oberfläche dieses selben Condensators und im umgekehrten zu deren Dicke.

Vom Maafse der Empfindlichkeit des Auges.

Bouguer hat in seinem *Traité d'Optique* das Resultat seiner Versuche über die Empfindlichkeit seines Auges bekannt gemacht.

Auf ein von einer Kerze beleuchtetes Papier warf er einen schwachen Schatten, erzeugt durch eine zweite Kerze, von gleicher Lichtintensität wie die erstere, aber weiter entfernt von dem Papier gestellt, als diese. Die

Digitized by Google

Beleuchtung schien ihm gleichförmig zu seyn, und demgemäfs hörte die Sichtbarkeit des Schattens auf dem Papier auf, wenn die Kerze, welche diesen Schatten warf, etwa acht Mal so weit vom Papiere abstand, als die andere. Daraus schlofs er, dafs er zwischen zwei ungleich beleuchteten Flächen keinen kleineren Unterschied von Helligkeit erkennen könne als $\frac{1}{64}$.

Das Verfahren, welches ich zur Messung der Empfindlichkeit des Auges angewandt habe, ist von dem Bouguer'schen ganz verschieden.

Ich nehme eine runde Scheibe weifsen Papiers von 6 Centimet. Durchmesser; auf diese zeichne ich einen Sector, dessen Gröfse zu der der ganzen Scheibe in einem gewissen Verhältnifs steht, von $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{120}$, und schwärze einen Theil dieses Sectors, eingeschlossen von zwei concentrischen Kreisen, die so gezogen sind, dafs der geschwärzte Theil zuweilen eben so grofs, zuweilen kleiner oder gröfser ist, als die weifsen Theile, zwischen welchen er sich befindet. Die so vorbereitete Scheibe bringe ich auf einen geeigneten Apparat, mit welchem ich sie 200 Mal in der Secunde umdrehen kann. Bei dieser Bewegung beschreibt der schwarze Theil des Sectors einen schwarzen Ring, welcher, überdeckt von dem durch den übrigen Theil erzeugten weifsen Ring, den Anblick eines mehr oder weniger dunklen grauen Ringes darbietet.

Durch Verringerung der Dimensionen des Sectors erreicht man eine Gränze, bei der das Auge, ungeachtet des vom schwarzen Theil des Sectors erzeugten schwarzen Ringes, nur noch eine gleichförmige Helligkeit erblickt. Diese Gränze ist auch die der Empfindlichkeit des Auges.

Gesetzt nämlich, einem Individuum erscheine die Scheibe gleichförmig erhellt, wenn die Oberfläche des Sectors ein Sechszigstel von der der Scheibe ist, so wird Dasselbe zwei Beleuchtungen für identisch halten, die in

Digitized by Google

Wirklichkeit um $\frac{1}{60}$ verschieden sind; denn da der schwarze Theil des Sectors dem Ringe, in welchem er sich bewegt, ein Sechszigstel des Lichtes raubt, welches er ohne ihn empfangen würde, so weicht die Helligkeit des Ringes von der des Grundes nur um $\frac{1}{60}$ ab.

Durch zahlreiche Versuche habe ich ermittelt:

1) Dafs bei einer und derselben Person die Empfindlichkeit des Auges von einem Tage zum andern sehr wenig schwankt.

2) Dafs bei verschiedenen Personen die Empfindlichkeit des Auges von $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{120}$ und selbst darüber variiren kann; ich habe sie nicht unter $\frac{1}{60}$ gefunden.

3) Dafs die Empfindlichkeit des Auges unabhängig ist von der Intensität des Lichtes und von der Farbe desselben, sobald die Helligkeit hinreicht, um deutlich zu lesen.

Ohne die Empfindlichkeit des Auges für instantane Lichter genau ermittelt haben zu können, fand ich doch, und das ist sehr wichtig für meine Untersuchungen über das elektrische Licht, dafs zwei Individuen, die nach Messungen mittelst des eben beschriebenen Instruments eine gleiche Empfindlichkeit besitzen, die nämlichen Werthe erhielten, und folglich beim Experimentiren mit dem elektrischen Photometer auf gleiche Weise sehen [1]).

1) Nicht überflüssig ist es wohl, hier daran zu erinnern, dafs bereits Hr. Dr. Riefs in seinem Aufsatz über die Schlagweite der elektrischen Batterie (Ann. Bd. LIII S. 1, und daraus in die *Archives de l'électricité, T. I p.* 425, übersetzt) den Zusammenhang zwischen Wärme und Licht bei elektrischen Entladungen wahrscheinlich gemacht hat, und unter andern, a. a. O. S. 19, zu dem Schlufs gelangt ist: *Bei der Entladung der Batterie durch Luft hindurch variirt die Stärke des Funkens und Knalles gleichmäfsig mit der Erwärmung eines constanten Drahts im Schliefsungsbogen.* P.

Digitized by Google

XIX. *Ueber die Niedrigkeit der Temperatur in den unterirdischen Steinbrüchen des Petersberges, bei Mastricht, in Bezug auf die mittlere Temperatur der Luft;*

von Hrn. J. G. Crahay.

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser aus dem *Bullet. de l'acad. roy. de Bruxelles, T. VII.*)

In einer Abhandlung über die Meteorologie, welche in die *Nouveaux Mémoires de l'académie de Bruxelles, T. X,* eingerückt ist, habe ich die von mir im Petersberge, bei Mastricht, gemachten Thermometerbeobachtungen veröffentlicht. Die Resultate derselben, die mit denen in demselben Steinbruch von Van Swinden i. d. J. 1782 und 1792 erhaltenen ziemlich übereinstimmen, haben mich zu dem Schlusse geführt, dafs die Temperatur dieser unterirdischen Steinbrüche etwa $1\frac{1}{7}$ Grad niedriger ist, als die mittlere Temperatur der äufseren Luft an demselben Ort [1]). In meiner Abhandlung warf ich die Frage auf, ob man nicht dieses Minder der Erkaltung zuschreiben müsse, die durch die unausgesetzte Verdunstung an den Wänden der Steinbrüche verursacht wird: »Das Wasser der oberen Schichten, fügte ich hinzu, indem es durch die poröse Masse des Gesteins sickert, verwandelt sich in den Gallerien in Dampf und erhält die Luft fortwährend nahe auf dem Punkte äufserster Feuchtigkeit, wie mir mein Haarhygrometer zeigte, das daselbst 98°,9 angab. Das Entweichen dieses Dampfes nach Aufsen durch

1) Schon Van Swinden, so wie Faujas-Saint Fond, machte die Bemerkung, dafs die unterirdische Temperatur des Petersberges 2°,5 R. oder 3°,12 C. niedriger sey, als die der Keller unter der Pariser Sternwarte, welche beständig 11°,82 C ist, während die mittlere Temperatur von Paris 10°,8 C. beträgt.

Digitized by Google

die zahlreichen Oeffnungen, welche den unterirdischen Raum mit dem freien in Verbindung setzen, bedingt eine ununterbrochene Verdunstung. Diese Verdunstung geschieht zwar nur sehr langsam, aber da sie unausgesetzt erfolgt, so reicht sie vielleicht hin, um den Unterschied zwischen der Temperatur des Innern und der Oberfläche des Bodens zu erklären.«

Das *Neue physikalische Wörterbuch* Gehler's erwähnt dieser Beobachtungen im Artikel: *Temperatur*, Bd. IX S. 291, bei Gelegenheit der von Hrn. Quetelet i. d. J. 1834, 1835 und 1836 zu Brüssel in verschiedenen Tiefen gemachten, wobei bemerkt wird, dafs in 0,58 Fufs Tiefe die mittlere Temperatur, hergeleitet aus dem *Maximum* und *Minimum*, geringer sey als die sowohl über dem Boden als in gröfseren Tiefen. Der Verfasser des erwähnten Artikels fügt hinzu: »Es ist merkwürdig, dafs auch Hr. Crahay in den Höhlen des Petersberges bei Mastricht eine geringere Temperatur fand, als die mittlere der Luft daselbst.« Nachdem er das Detail meiner Beobachtungen gegeben, fährt der Verfasser fort: »Hr. Crahay findet die Hauptursache dieser Anomalie in der starken Verdunstung als Folge der daselbst vorwaltenden Feuchtigkeit; allein da der gebildete Wasserdampf durch Luftzug nicht fortgeführt wird, so müfste das Gleichgewicht bald wieder hergestellt seyn. Mir scheint der Grund darin zu liegen, dafs die specifisch schwerere kalte Luft in solche unterirdische Höhlen hineinfliefst, die leichtere warme aber wohl ausströmt, aber nicht wieder hineinsinkt.«

Aus dieser Stelle sieht man deutlich, dafs der Verfasser des Artikels: *Temperatur*, eine irrige Vorstellung von der Gestaltung der Höhlen des Petersberges hat; er denkt sich die Oeffnungen, durch welche sie mit dem Aeufsern gemeinschaften, als Schächte, wie in den meisten Steinbrüchen, während in dem Petersberge keine solche Schächte sind. Alle Eingänge sind zu beiden Sei-

Digitized by Google

Abhängen des Berges angebracht. Sie sind söhlig mit dem Boden der Strecken, der überall fast wagerecht ist, so dafs die mit Pferden bespannten Karren mit gröfster Leichtigkeit in das Innere gelangen und es seiner ganzen Ausdehnung nach durchfahren können. Hiernach kann nicht die Rede davon seyn, *dafs kalte Luft vermöge gröfserer Dichte austrete, um nicht wieder einzudringen.* Die Erklärung also, die der Verfasser jenes Artikels giebt, pafst nicht auf diesen Fall, und man mufs eine andere suchen

Noch jetzt bin ich der Meinung, dafs die Ursache der niederen Temperatur dieser Gallerien, wenigstens zum Theil, in der fortwährenden Verdunstung des Wassers liegt, welches das ungemein poröse Gestein durchsickert, abgesehen von den Regenwässern, die bisweilen in solcher Menge in die Steinbrüche dringen, dafs gewisse Strecken ganz davon überschwemmt sind [1]).

Obgleich in den von den Ausgängen entfernten Strekken kein Luftzug wahrnehmbar ist, so verhält es sich

1) Diese Gewässer dringen in den Berg durch einige Mundlöcher der Strecken, vor allem aber durch jene natürlichen Schächte oder Röhren, die der Kreideformationen eigenthümlich, und im Petersberge in sehr grofser Menge befindlich sind, von allen Dimensionen, von einem Decimeter bis zu zwei Meter und darüber im Durchmesser. Diese Röhren, welche bis in unbekannte Tiefen fortsetzen, beginnen an der Oberfläche des Gesteins, und sind gefüllt mit Geröll und Erde, welche beide in einer mehre Meter mächtigen Schicht den Tuff bedecken. Diese wenig zusammenhängenden Massen rutshen aus den meisten der Röhren, die von den Strecken durchschnitten werden, heraus, und sammeln sich in diesen an, bis der Gipfel des kegelförmigen Haufens, den sie bilden, das Gewölbe erreicht hat, und das Herabsinken des noch in den Röhren Gebliebenen verhindert. In Folge dieses Rutschens sinkt das obere Erdreich ein, und bildet mehr oder weniger grofse, trichterförmige Vertiefungen, welche das Regenwasser auffangen, und es durch den Grand, der fortwährend die Röhren verstopft, in die Steinbrüche hinabführen. (Eine weitere Beschreibung dieser Röhren oder *geologischen Orgeln*, wie man sie genannt, findet sich in Gilbert's Annal. Bd. XXXXVI S. 402. *P.*)

Digitized by Google

doch anders mit denen, die den Ausgängen nahe sind; in diesen letzteren beobachtet man wirklich einen Luftzug, der desto stärker ist, je näher man dem Tage kommt. In allen Fällen zeigt die Theorie der Dämpfe, dafs wenn zwei Räume von ungleicher Dampfsättigung, bei gleicher Temperatur, mit einander in Verbindung kommen, sich ein Dampfzug von dem feuchteren zum trockneren Raum einstellt und in desto gröfserer Stärke, als der Unterschied im Sättigungsgrade gröfser ist. Da nun das Innere des Berges durch die einsickernden Gewässer beständig der äufsersten Feuchtigkeit sehr nahe gehalten wird, während die freie Luft sich nur selten auf diesem Punkt befindet, so folgt, dafs, bei Gleichheit der Temperatur, die Gallerien fortwährend durch die an vielen Orten angebrachten Ausgänge Dampf nach Aufsen senden. Die Erkältung, die hieraus entspringt, wird sich überall in dem Innern verpflanzen, denn wegen der schwachen Wärmeleitung des porösen Gesteins kann sich durch dieses hin das Gleichgewicht der Temperatur nicht wieder herstellen. Wenn im Winter die Temperatur daraufsen niedriger ist als drinnen, so wird der Austritt des Dampfs begünstigt seyn; wirklich ist er auch dann bedeutend, und bei grofsen Kälten zeigt er sich schon von weitem in Gestalt eines dichten Nebels, der zu den Oeffnungen austritt. Im Sommer dagegen könnte es geschehen, dafs die äufsere Luft, selbst wenn sie vom Sättigungspunkt entfernter wäre als die innere, eine gröfsere Menge Dampf enthielte als die letztere, so dafs, wenn die Temperatur der äufsern Luft auf die der innern erniedrigt würde, ein Theil des Dampfs sich niederschlüge. In diesem Falle würden die Gallerien keine Feuchtigkeit nach Aufsen senden, sondern dagegen davon empfangen. Es giebt indefs einen Umstand, der die erwärmende Wirkung dieses rückfliefsenden Luftstroms schwächen, wenn nicht überwiegen mufs. Er besteht darin, dafs während der Sommerwärme ein sehr bemerklicher Luftstrom zu

Digitized by Google

den Gallerien hinaus über den Boden hinwegstreift, der sich in sehr beträchtlichen Entfernungen von den Ausgängen durch seine Kräfte, seine Feuchtigkeit und durch seinen, den Höhlen eigenthümlichen Geruch verspüren läfst. Der Austritt dieser Luft scheint mir durch deren Dichtigkeitsüberschufs über die äufsere Luft veranlafst zu seyn, und er mufs durch die Lage der Ausgänge an den Abhängen des Berges begünstigt werden, weil diese das Hinabsinken der Luft in die Thäler erlaubt. Auch dehnt die Temperatur des Aeufsern, indem sie durch die Oeffnungen in das Innere dringt, die Luft daselbst aus, und macht, dafs ein Theil derselben sich in die Atmosphäre verbreitet. Hienach ist zu glauben, dafs selbst im heifsesten Sommer noch ein Theil der Dämpfe des Innern nach Aufsen gezogen werde. Auch folgt aus unseren Beobachtungen, dafs, trotz aller erwärmenden Ursachen, die im Sommer wirken, die Temperatur der Luft in den Höhlen, in der Tiefe des Berges, nur um 0°,4 höher ist als die, welche daselbst im Winter herrscht.

Untersuchen wir, unter welchen meteorologischen Umständen das Innere Dämpfe von Aufsen empfangen könne.

Während der heifsesten Monate enthält die Atmosphäre, im Mittelzustande, eine geringere Menge Wasserdampf als die Luft im Berge. In der That können wir annehmen, dafs der hygrometrische Zustand der Atmosphäre zu Mastricht nahe derselbe sey wie zu Paris; nun hat Bouvard durch 11jährige Beobachtungen, vier Mal täglich, nämlich um 9^h M., Mittags, 3^h und 9^h Ab. angestellt, gefunden, dafs der mittlere Stand des Saussere'schen Hygrometers während der Monate Mai, Juni, Juli und August in letzterer Stadt 69°,13 ist, und die mittlere Temperatur dieser vier Monate, aus denselben Tageszeiten abgeleitet, beträgt 19°,1 C. Mit diesen Angaben und mit Hülfe der Gay-Lussac'schen Hygrometertafeln findet man, dafs unter den genannten Umständen die Spannung des Wasserdampfs nur 7,57 Millim.

Digitized by Google

ist, während der Sättigungszustand bei 19°,1 C. Temperatur eine Spannung von 16,39 Millim. verlangt.

Gesetzt nun die Luft, beladen mit Dampf bei 69°,13 des Hygrometers und 19°,1 C. Temperatur, werde bis zu 8°,7 C., der Temperatur der Steinbrüche, erkaltet. Ihre Dämpfe werden sich dem Sättigungszustand nähern, ihn aber nicht erreichen; denn der Temperatur 8°,7 entspricht ein Spannungs-Maximum von 8,75 Millim. Mithin gelangen die Dämpfe der erkalteten Luft nur auf $\frac{7,57}{8,75}$ = 0,865 des Spannungsmaximums, welches der Sättigung entspricht; und das Hygrometer wird nur bis 93°,8 steigen. Mithin wird sich beim Eintritt in die Steinbrüche nichts von diesem Dampfe niederschlagen, sondern, da drinnen das Hygrometer auf 98°,9 steht, wird die von aufsen kommende Luft verhältnifsmäfsig trocken seyn, den Steinbrüchen Dämpfe entziehen, und eine neue Verdunstung veranlassen, entsprechend der Spannung $8^{mm},71 - 7^{mm},57 = 1^{mm},18$ [1]).

Für die übrigen acht Monate des Jahres ist das Mittel, aus den erwähnten vier Tageszeiten abgeleitet, beim Haarhygrometer 79°,9 und bei der Temperatur 8°,94 C. Daraus ergeben die Gay-Lussac'schen Tafeln $5^{mm},42$ für die mittlere Dampfspannung in freier Luft während dieser Zeit. Diese Spannung ist um $3^{mm},29$ niedriger als die $8^{mm},71$ in den Steinbrüchen, also noch mehr von ihr verschieden als in den heifsen Monaten.

Die Theorie der Hygrometrie, immer mit Zugrundlegung der Gay-Lussac'schen Tafeln, führt also zu dem Schlufs, dafs damit während der vier heifsen Monate, d. h. wenn die Temperatur 19°,1 ist, die äufsere Luft beim Erkalten auf die Temperatur der Steinbrüche Wasserdampf fallen lasse, das Haarhygrometer *über* 75°,7 zeigen müsse, und sogar über 98°,5, wenn diefs wäh-

1) Angenommen, das Hygrometer stehe im Berge auf 98°,9, ist die entsprechende Dampfspannung 8,71 Millim., d. h. etwas geringer als bei der Sättigung, bei welcher sie 8,75 Millim. seyn würde.

Digitized by Google

rend der übrigen acht Monate, d. h. wenn die Temperatur 8°,94 C. ist, geschehen soll.

Aus Allem diesen folgt, dafs bei mittleren Werthen der Temperatur und des Sättigungszustandes die äufsere Luft eine geringere Menge Dampf enthält, als die Luft in den Steinbrüchen, und folglich, dafs unter diesen Umständen die Dämpfe der letzteren sich nach Aufsen zu verbreiten streben.

Indem ich die Verdunstung als eine Ursache der Erniedrigung der unterirdischen Temperatur unter die mittlere der Atmosphäre betrachtete, habe ich nicht behauptet, dafs sie allein diese Wirkung ausübe. Im Gegentheil habe ich in meiner Abhandlung hinzugesetzt: »Wenn es unzweifelhaft ist, dafs eine Erkaltung das Resultat der in den Steinbrüchen stattfindenden Verdunstung seyn mufs, so habe ich doch nicht behaupten wollen, dafs der Unterschied ihrer Temperatur und der darauſsen alleinig von dieser Ursache herrühre, und dafs nicht eine andere bis zu einem gewissen Punkt dazu beitrage, nämlich die noch unvollkommen bekannte, welche in einigen Höhlen eine bedeutende Temperatur-Erniedrigung erzeugt und unterhält, selbst bis zum Gefrieren des Wassers und Bewahren des Eises das ganze Jahr hindurch.«

Die verschiedenen Erklärungen, die bisher von dem Phänomen der natürlichen Eishöhlen gegeben worden sind, scheinen mir ungenügend. Die einen gründen sich auf schwer zu rechtfertigende Hypothesen, die andern sind örtlichen Umständen gewisser Eishöhlen angepafst, und lassen im Stich bei anderen, wo diese Umstände nicht vorhanden sind. Die natürlichen Eishöhlen bieten indefs eine Eigenthümlichkeit dar, die ihnen gemeinsam ist, und eben deshalb wesentlich zu seyn scheint, nämlich die, dafs sie alle in einem Gestein von poröser Beschaffenheit vorkommen, ein Umstand, der auch im hohen Grade vom Tuff des Petersberges gilt. Wirkt nun die

Digitized by Google

Porosität blofs auf die Leichtigkeit, mit welcher das Wasser das Gestein durchsickert und in den Höhlen verdampft; oder wirkt es zugleich abändernd auf die Wärmeleitung ein? Ist die chemische Natur des Gesteins hier von einiger Bedeutung? Diese Fragen sind noch nicht beantwortet. Der Einfluſs der Lage der Oeffnungen in Bezug auf die Richtung des Windes scheint groſs zu seyn, reicht aber, wenigstens in mehren Fällen, nicht hin, zu erklären, wie das Eis, welches während der wenigen Frosttage unserer Klimate gebildet worden ist, das ganze Jahr hindurch bewahrt werde, und noch viel weniger, auf welche Weise, wie man versichert, das Eis in einigen Höhlen sich vermehre.

XX. *Notizen.*

1) *Temperatur im Bohrloche zu Neuffen.* Südwestlich von der Stadt Neuffen (48° 33′ N. und 27° 2′ O.) in Würtemberg, am nordwestlichen Fuſs der Alp, ist ein Bohrloch niedergetrieben, dessen Tiefe 1186 Fuſs würtemb. beträgt [1]), und dessen Mundloch 1295 Pariser Fuſs über dem Meere, oder 1003 solcher Fuſs über dem Plateau der schwäbischen Alp liegt. Graf F. v. Mandelsloh, zu Ulm, hat mittelst eines Magnus'schen Geothermometers die Temperatur dieses Bohrlochs gemessen, und folgende Resultate erhalten:

1) D. h. 1046 Pariser Fuſs, da ein würtemberger Fuſs = 127 Pariser Linien. *P.*

Digitized by Google

Zeitpunkt 1839.	Tiefe würtemb. Fufs.	Temperatur. der Luft.	Temperatur. im Bohrloch.
27. Febr. $8\frac{1}{4}^h$ V.	100	—1°,8 C.	+10°,8 C.
— - $9\frac{3}{4}^h$ V.	200	+1 ,0	+13 ,7
26. - 1^h N.	300	+2 ,5	+16 ,5
10. April 4^h N.	409	+9 ,0	+18 ,4
27. Fbr. $12\frac{1}{2}^h$ N.	500	+4 ,0	+20 ,4
26. - 3^h N.	600	+2 ,5	+23 ,5
27. - $2\frac{3}{4}^h$ N.	700	+4 ,0	+25 ,4
27. - $4\frac{3}{4}^h$ N.	800	+3 ,0	+27 ,8
10. April $6\frac{1}{2}^h$	900	+8 ,0	+31 ,2
11. - $6\frac{1}{4}^h$ V.	1000	+4 ,0	+33 ,5
11. - 3^h N.	1080	+8 ,0	+36 ,3
11. - $11\frac{3}{4}^h$ N.	1180	+6 ,4	+38 ,7

Hienach, sagt der Hr. Verf., kommen auf 100 Fufs würtemb. +3°,28 C. und auf 1° C. Wärmezunahme 30,49 Par. F. [Das geht wohl eben nicht aus den Beobachtungen hervor, da die *mittlere* Temperatur der Luft oder des Bodens von Neuffen nicht in Abzug gebracht ist; aber jedenfalls sind die in der Tiefe beobachteten Temperaturen ungewöhnlich hoch. *P.*] Die Temperatur eines vorbeifliefsenden Bachs war bei der ersten, dritten und sechsten Beobachtung respective +4°,0, +7°,0 und +5°,0 C. (Leonhard und Bronn's Neues Jahrbuch, 1844, S. 440.)

2) *Kieselsäure-Aether.* Ebelmen hat die in Bezug auf die Feuerbeständigkeit der Kieselsäure sehr interessante Beobachtung gemacht, dafs dieselbe ätherartige Verbindungen mit den Bestandtheilen des Alkohols eingeht. Man erhält sie, wenn man absoluten Alkohol vorsichtig in Chlorsilicium schüttet. Es entsteht eine sehr lebhafte Reaction, unter sehr reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoffgas und bedeutender *Erniedrigung* der Temperatur. Ist dem Chlorkiesel etwas mehr als ein gleiches Gewicht Alkohol hinzugefügt, so entweicht kein Gas mehr, und die Flüssigkeit erwärmt sich merklich. Destillirt man nun bei 160° und 170° C., und rectificirt

Digitized by Google

das Destillat bei 162° bis 163° C., so erhält man den einen, flüchtigeren Aether; der andere geht erst oberhalb 300° C. über.

Der flüchtigere Kieseläther ist farblos, von ätherischem, durchdringendem, pfefferartigem Geruch, neutral, siedet constant bei 162° bis 163° C. und hat die Dichte 0,932. Er löst sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, nicht aber in Wasser, aus dem er jedoch langsam unter Ablagerung von Kieselsäure zersetzt wird. Alkoholische Alkalilösungen zersetzen ihn rasch, und Säuren scheiden gallertartige Kieselerde aus ihm ab. Auf eine rothglühende Platinschale geschüttet, brennt er mit Flamme unter Ablagerung von höchst zertheilter Kieselerde. Wenn man Si = 277,32 setzt, ist seine Zusammensetzung = $SiO_3 . 3C_4H_{10}O$. Seine Dampfdichte ist, nach Beobachtung, = 7,18, nach Rechnung, 7,234.

Der zweite Kiesceläther destillirt oberhalb 300° C., ist auch farblos, schmeckt aber ganz anders als der erste, und hat eine Dichte = 1,035. Gegen Wasser und Alkohol verhält er sich dem flüchtigeren gleich. Seine Zusammensetzung ist = $2 . SiO_3 . 3C_4H_{10}O$.

Die Kieselsäure bietet den ersten Fall dar, wo ein Mineralkörper zwei Aether bildet. (*Compt. rend. T. XIX p.* 398. Auszug.)

3) *Borsäure-Aether* ist ebenfalls von Ebelmen dargestellt, und zwar auf folgende Weise. Er mengt fein zerriebene Borsäure mit absolutem Alkohol, und unterwirft das Gemenge, welches sich bedeutend erwärmt hat, der Destillation, so lange bis der Siedpunkt auf 110° C. gestiegen ist. Hierauf behandelt er den Rückstand, nach dem Erkalten, mit wasserfreiem Aether, gießt die Lösung ab, und erhitzt sie in einem Oelbade allmälig bis 200° C. Die dann zurückbleibende, etwas zähe Flüssigkeit, die an der Luft weiße Dämpfe ausstößt und beim Erkalten erstarrt, ist der Borsäure-Aether.

Dieser Aether stellt bei gewöhnlicher Temperatur

Digitized by Google

ein durchsichtiges Glas dar, das aber schon bei 40° bis 50° C. erweicht, schwach ätherisch riecht und brennend schmeckt. Auf der Haut erregt er sehr merkliche Wärme und zerfällt bald zu einem weifsen Pulver von Borsäure. Eben so nimmt er an der Luft eine weifsliche Farbe auf der Oberfläche an. Bei 300° C. zersetzt er sich unter Entwicklung von ölbildendem Gas, das zwar, wegen einer anhängenden Spur von unzersetztem Aether mit grüner Farbe brennt, diese Eigenschaft jedoch auf Zusatz von etwas Wasser verliert.

Diese Zersetzung liefert einen leichten Weg zur Darstellung von ölbildendem Gase. Erhitzt man 3 Th. geschmolzener Borsäure mit 1 Th. absoluten Alkohols, so erhält man einen reichlichen Strom von ölbildendem Gas, ohne dafs die Masse sich schwärzt. Das Wasser, welches die Borsäure dabei aufnimmt, entweicht erst in sehr hoher Temperatur.

Mit warmem Wasser zerrieben, zerfällt der Borsäure-Aether, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, in Borsäure und Alkohol. In Alkohol und Aether löst er sich in allen Verhältnissen; Wasser bringt diese Lösungen zum Gerinnen. Bei Destillation einer alkoholischen Lösung von Borsäure-Aether, geht mit dem Alkohol eine beträchtliche Menge von letzterem über, und dadurch erlangt er die Eigenschaft, mit grüner Flamme zu brennen.

Die Zusammensetzung dieses Aethers ist:

$$BO_6 . C_4 H_{10} O,$$

woraus Hr. E. schliefst, dafs der Borax, $BO_6 . NaO$, ein neutrales Salz ist.

Der Holzgeist giebt einen analogen Aether. (*Compt. rend. T. XVIII p.* 1202.)

Digitized by Google

1844. ANNALEN No. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXIII.

I. *Ueber das Bluten des Rebstockes;* *von Ernst Brücke.*

Wenn das warme Frühlingswetter unsere Fluren von Neuem belebt, bemerken wir, dafs sich in den Bäumen eine so bedeutende Menge Saft anhäuft, dafs derselbe in einigen von ihnen aus gemachten Wunden nicht nur hervorquillt, sondern sogar mit einer bedeutenden Kraft aus ihnen hervorgetrieben wird. Zu dieser Zeit sagen wir der Saft steige, und das Hervorquellen desselben nennen wir das Bluten der Bäume. An diese Erscheinung haben sich zu allen Zeiten für die Physiologie zwei Fragen geknüpft, nämlich die: Welche ist die Kraft, die das Wasser aus der Erde bis in die Wipfel der Bäume hinauftreibt? und welche sind die Wege, die dasselbe hierbei durch Wurzeln, Stamm und Aeste verfolgt? Alle Antworten, welche auf die erste dieser beiden Fragen vor dem Jahre 1826 gegeben wurden, bestanden in todtgeborenen Hypothesen, die nicht einmal die bereits beobachteten Erscheinungen zu erklären vermochten; in dem erwähnten Jahre aber geschah ein plötzlicher und aufserordentlicher Schritt in der Pflanzenphysiologie, indem H. Dutrochet sein *Agent immédiat du mouvement vital* veröffentlichte, ein Werk, das bei allen seinen Irrthümern ein ungeahnetes Licht über ein noch völlig dunkles Feld der Wissenschaft verbreitete. Dutrochet ist nicht der Entdecker der hydro-mechanischen Wirkungen, welche die Diffusion tropfbar flüssiger Körper mit sich führt, aber er hat das hohe Verdienst, dieselben als Ursache des Saftsteigens erkannt zu haben. In Bezug auf die zweite unserer Fragen gaben die von Mal-

Digitized by Google

pighi und Henshaw entdeckten Spiralröhren sehr bald Veranlassung, sie als wohlgebahnte Wege für den aufsteigenden Saft anzusehen. Dutrochet, der zuerst die Mittel in Händen hatte, diesen Irrthum zu beseitigen, liefs sich durch vorgefafste Meinungen und durch das Hervorquellen des Saftes aus durchschnittenen Spiralröhren verleiten, in demselben zu verharren. Das Wesentliche seiner Ansichten über die Wege des Saftes (*les routes de la sève*) besteht darin, dafs er, wie Andere vor und nach ihm, zwei Saftarten unterschied, den rohen und den unter andauernder Berührung mit der Atmosphäre bereits elaborirten Nahrungssaft; ersterer sollte in den Spiralröhren (von denen er jedoch die früher sogenannten Tracheen oder echten Spiralröhren als eigenthümliche Organe abtrennt) auf-, der letztere in den Holzzellen, namentlich in den jüngeren, absteigen, und beide sollten sich in allen Theilen des Baumes mit einander diffundiren. Seit jener Zeit wurde die Lehre vom Aufsteigen des Saftes, oder richtiger des Wassers, obgleich für sie eine neue Aera begonnen hatte, wenig gefördert, indem man sich hauptsächlich damit beschäftigte, auszumalen, wie bequem es für den Saft seyn müsse, in den Spiralröhren zu steigen, da ihn hier keine Querscheidewände behinderten, bis endlich Schleiden in seinen »Grundzügen der wissenschaftlichen Botanik« in einer für einen grofsen Theil der Pflanzenphysiologen nicht eben schmeichelhaften Weise auf das Haltlose der gangbaren Theorien über die Saftbewegung aufmerksam machte. Wenn dieser reichbegabte Naturforscher bei seinen vielfachen anderweitigen Beschäftigungen Zeit gefunden hätte, seine trefflichen allgemeinen Ansichten durch eigene Versuche im Einzelnen zu vervollkommnen und eindringlich zu machen, so würde es seinem kritischen Geiste ohne Zweifel gelungen seyn, der ganzen Lehre vom Aufsteigen des Saftes eine neue Gestalt zu geben; bis jetzt aber scheinen seine rauhen Mahnungen noch kein hinreichendes Gehör gefunden zu haben,

Digitized by Google

indem noch jüngst in der sonst fleifsigen und gewissenhaften Preisschrift von Rominger (Botanische Zeitung den 17. März 1843) die Spiralröhren als die das Aufsteigen des Saftes im Frühlinge vermittelnden Organe dargestellt wurden. Ich habe es mir deshalb zur Aufgabe gemacht, so viel, wie in meinen schwachen Kräften steht, über die wahren Wege der in die Bäume hineinsteigenden Wassermasse, über ihre wahren Bewegungen in den verschiedenen Jahreszeiten und deren Ursachen zu erforschen. Was ich in diesem Augenblicke dem Leser vorlege, ist nichts als eine Reihe von Beobachtungen, welche ich in diesem Frühjahre angestellt habe, mit den Folgerungen, die sich aus denselben ableiten lassen; ich habe aber denselben noch einige Bemerkungen voranzuschicken.

Die absolute Wassermenge, welche jeder Baum zu jeder Jahres- und Tageszeit enthält, oder wenigstens, wenn er sie fassen könnte, enthalten würde, ist eine Function dreier fortwährend variirender Gröfsen: der Summe von Anziehung, welche er in allen seinen Theilen auf eine bestimmte Wassermenge ausübt, der Wassermenge, welche mit seinen verschiedenen Theilen in so nahe Berührung kommt, dafs die anziehenden Kräfte wirksam werden können, und endlich der Summe von Kräften, welche das Wasser theils aus dem Baume zu entfernen, theils ihm dasselbe vorzuenthalten streben. Jeder Baum enthält ferner in sich eine gewisse Menge Raum in welchem er das Wasser beherbergen kann. Zwischen diesem Raum und der absoluten Wassermenge können drei Verhältnisse stattfinden: entweder das Volumen der absoluten Wassermenge ist kleiner als der Raum, oder sie füllt ihn gerade aus, oder die Wassermenge ist zu grofs für den Raum, der Baum vermag sie nicht aufzunehmen, und seine wirkliche Wassermenge entspricht also nicht den actuellen Werthen der drei obigen Variabeln. Wenn man nun aber dem Wasser künstlich einen Aus-

Digitized by Google

weg bahnt, so wird es anfangen auszufliefsen oder vielmehr überzufliefsen, gerade so wie es aus der Röhre eines Endosmometers ausfliefst, nachdem sich dasselbe völlig mit Flüssigkeit angefüllt hat, und diefs wird so lange andauern, bis sich die Function in der Weise geändert hat, dafs kein Wasser mehr auszufliefsen braucht. Es ist jedoch zu bemerken, dafs zwar ein Baum, der mehr Wasser anzuziehen sucht, als er beherbergen kann, sich immer im Stadium des Blutens befindet, dafs aber keinesweges jeder Baum, der blutet, schon durch und durch völlig mit Wasser angefüllt ist. Diefs hat darin seinen Grund, dafs in einzelnen Räumen oft Luft in der Weise eingeschlossen ist, dafs sie schwer aus denselben verdrängt werden kann, wie dieses z. B. in dem abgestorbenen Marke der Internodien der Fall ist, theils darin, dafs die einzelnen Räume überhaupt unvollkommen mit einander communiciren, so dafs einzelne Theile des Baumes schon bluten können, während andere noch nicht vollkommen mit Flüssigkeit erfüllt sind. Da nun die Bäume den ganzen Winter hindurch in allen Höhen bis zum Wipfel hinauf Wasser enthalten, und dieses nur in den verschiedenen Elementargebilden, also wesentlich in den verschiedenen Theilen des Querschnittes, verschieden vertheilt ist, so leuchtet es nach der obigen Auseinandersetzung ein, dafs man bei der Betrachtung des Ueberganges aus dem Stadium der Saftarmuth in das des Saftreichthums der Frage: Auf welchem Wege steigt der Saft in die Bäume? einfach die zu substituiren hat: Wie und in welcher Reihenfolge füllen sich die verschiedenen Elementargebilde des Baumes mit Saft? Zu Anfang des Frühlings sind nur die Lumina derjenigen Zellen völlig mit Saft angefüllt, welche eine gröfsere Menge löslicher vegetabilischer Substanzen enthalten. Diefs sind die Zellen, welche noch in der Vegetation begriffen sind, also die der Knospen, der Anlage des jungen Holzringes und der jüngsten Rindenschicht. In den übrigen Zellen sind

Digitized by Google

meist nur die Wände und die etwa in ihnen abgelagerten festen Substanzen, je nach ihren hygroscopischen Eigenschaften, mehr oder weniger mit Flüssigkeit durchzogen; sobald aber die Metamorphose des Amylons beginnt, bilden sich in denjenigen Zellen, in denen es abgelagert ist, lösliche Substanzen, die Wasser in grofser Menge und mit grofser Kraft anziehen, und so die Höhle der Zelle mit Flüssigkeit erfüllen. Für die Zufuhr des Wassers sind keine besonderen Gefäfse nöthig, in denen der Saft steigt; denn es ist in allen Höhen, ja in jeder Zellenwand vorhanden, und wird fortwährend durch neues ersetzt. Wenn diese Zellen sich mit Flüssigkeit erfüllt haben, so verbreitet sich der Uberschufs derselben, welchen die kräftige Anziehung der löslichen Substanzen auf das Wasser bedingt, in diejenigen, welche kein Amylum enthielten, und in die Spiralröhren, aber in diese letzteren im Allgemeinen später als in die Zellen, indem das Wasser in einem Aggregat von capillaren Räumen mit benetzbaren oder gar schon von Wasser durchzogenen Wänden immer die engsten Räume zuerst ausfüllt, und erst dann, wenn noch ein Ueberschufs von Wasser vorhanden ist, die weiteren, wie dieses aus der Capillaritätslehre bekannt ist. Nachdem sich nun so die verschiedenen Theile des Baumes, welche überhaupt noch Saft aufnehmen, mit demselben erfüllt haben, beginnt das Stadium des Saftreichthums, in dem wir an einigen unserer Bäume das Bluten beobachten.

In der folgenden Abhandlung, welche die Erscheinung des Blutens von ihrem Anfange bis zu ihrem Erlöschen verfolgt, habe ich den Weinstock als Paradigma gewählt, theils weil sich an ihm die Versuche am bequemsten anstellen lassen, theils weil frühere Beobachtungen über diesen Gegenstand, welche ich mit den meinigen zu vergleichen wünschte, an ihm angestellt worden sind. Alle meine Angaben beziehen sich also speciell auf ihn. Wenn die Erscheinungen erst an einer

Digitized by Google

Pflanze genau und gründlich studirt sind, so wird es leicht seyn, die gewonnenen Resultate durch Versuche an anderen und durch Vergleichung ihres inneren Baues mit dem des Rebstockes zu verallgemeinern, und auch auf die monokotyledonischen Gewächse anderer Länder, welche zum Theil sehr stark und oft das ganze Jahr hindurch bluten, auszudehnen. Für den Anfang habe ich es für nöthig gehalten, unter möglichst einfachen und bekannten Bedingungen zu arbeiten, da dieſs der einzige Weg ist, um sichere und exacte Resultate zu erhalten. Ich gehe jetzt zur Beschreibung fremder und eigener Beobachtungen und Versuche in der gehörigen Reihenfolge über, indem ich schlieſslich bitte, aus denselben keine directen Schlüsse auf die Saftbewegung zu andern Jahreszeiten zu machen, weil dieselben zu wesentlichen Irrthümern führen könnten.

Wenn man im Frühlinge, kurz vor der Zeit, in welcher das Bluten des Rebstockes beginnt, an irgend einer Stelle desselben einen Zweig abschneidet, so findet man, daſs alle Zellen des Holzkörpers mit Flüssigkeit durchtränkt sind, zu derselben Zeit aber sind die Spiralröhren bis in die Wurzel hinunter noch völlig leer, oder vielmehr sie enthalten nichts als Luft. Diese Thatsache, von der sich jeder in der entsprechenden Jahreszeit leicht überzeugen kann, schlieſst von vorn herein jede Hypothese über das primäre Aufsteigen des Saftes in den Spiralröhren aus; denn es wäre wahrlich ein Kunststück, ein Gefäſs durch eine Röhre mit Wasser zu füllen, ohne daſs dasselbe in sie hineingelangte. Wir werden später sehen, daſs die Behauptung, es steige der Saft in den Spiralröhren, sich keineswegs auf falsche Beobachtungen, aber wohl auf unrichtige Deutung des richtig Gesehenen gründet. Wenn man nun Tag für Tag Zweige vom Weinstock abschneidet, so gewahrt man eines Morgens, daſs die Schnittfläche nicht wie gewöhnlich nur feucht ist, sondern daſs aus ihr etwas Flüssigkeit langsam her-

Digitized by Google

vorquillt, und das Bluten hat begonnen. Will man sicher seyn, die ersten Anfänge desselben genau zu beobachten, so mufs man mehrjährige Triebe nicht zu hoch über der Erde abschneiden, weil das Ausfliefsen des Saftes in den höheren Theilen später beginnt als in den niederen, ein Umstand, der später als natürliche Folge der hydrostatischen Gesetze erscheinen wird, und weil sich an den weiteren Spiralröhren der älteren Aeste, die folgende Beobachtung leichter machen läfst, als an den engeren der einjährigen [1]). Man sieht nämlich häufig mit der Lupe und bisweilen schon mit bloſsen Augen den Saft ganz deutlich aus den durchschnittenen Spiralröhren hervorquellen, wie dieses schon Dutrochet beobachtete, und wie es jüngst C. L. Rominger (*l. c.*) genau und vortrefflich beschrieben hat. Der ausfliefsende Saft ist eine klare farblose Flüssigkeit, deren Gewicht erst in der dritten oder vierten Decimale von dem des destillirten Wassers abweicht [2]). Schon vor mehr als hundert

1) Man hat bisweilen Gelegenheit zu beobachten, dafs dicke Aeste schon bluten, wenn einjährige Triebe in gleicher Höhe noch nicht bluten. Dutrochet schreibt dieses einer mangelhaften Durchgängigkeit der Spiralröhren in den jungen Trieben zu; ich zweifle jedoch, dafs man ihm hierin beipflichten kann. Spätere Beobachtungen müssen erst näheren Aufschlufs über die wahre Ursache dieser Erscheinung geben.

2) Knight fand bei Versuchen an der Sykomore und Birke, dafs der Saft, welchen er in verschiedenen Höhen zapfte, ungleiche Dichtigkeit hatte, und zwar so, dafs die Dichtigkeit mit der Höhe zunahm. Dieses Resultat ist neuerlich von Biot bestätigt worden (*Comptes rendus du séances de l'Academie des sciences*, 22 *Febrier* 1841). So wahrscheinlich es mir auch aus anderweitigen Gründen ist, dafs der in den Zellen befindliche Saft in den oberen Theilen der Bäume concentrirter ist, als in den unteren, so mufs ich doch gestehen, dafs ich die angestellten Versuche nicht für besonders conclusiv halte; da der Saft, den man aus jedem Bohrloche zapfte, in der That aus sehr verschiedenen Höhen mit grofser Geschwindigkeit zusammenströmte, und es überdiefs ungewifs ist, ob er analogen Theilen des Querschnittes des Stammes angehörte, was bei diesen Versuchen von grofser Bedeutung seyn kann. Eben so fand Knight, dafs der Saft, der aus

Digitized by Google

Jahren stellte ein unvergleichlicher Beobachter, Stephan Hales, Versuche über die Kraft an, mit welcher der Saft zu verschiedenen Zeiten aus den Spiralröhren hervorquillt, indem er auf eine, in seinem unsterblichen Werke (*Vegetable Staticks or an account of some statical Experiments on the sap in vegetables being an Essay towards a natural history of Vegetation also a Specimen of an attempt to analyse the air by a great Variety of chimico-statical Experiments. London MDCCXXVII*) näher beschriebene Weise, Glasröhren auf Stümpfen oder gekappten Aesten von Rebstöcken befestigte, und in ihnen entweder den steigenden Saft unmittelbar, oder die Bewegungen einer Quecksilbersäule, die demselben das Gleichgewicht hielt, beobachtete. Seine Versuche und die daraus gezogenen Schlüsse sind in Kurzem folgende:

Erstens befestigte er am 30. März auf dem $\frac{3}{4}$ Zoll dicken Stumpfe eines 7 Zoll über der Erde, unterhalb aller Verzweigungen abgeschnittenen Weinstockes ein System von der Länge nach zusammengesetzten Glasröhren, in denen der Saft nach und nach bis auf 21 Fufs stieg. Der Stock war der Abendsonne ausgesetzt, das Steigen war den Tag über am stärksten, besonders zur Zeit der gröfsten Tageswärme, nach Sonnenuntergang liefs es nach, ja der Saft fiel bisweilen um zwei bis drei Zoll.

Zweitens setzte er am 6. April ein doppelt geboge-

einem und demselben Bohrloche ausfliefst, mit der Zeit verdünnter wird, was vielleicht von dem Verluste, welchen der Baum in der zunächst betheiligten Parthie an löslichen Substanzen erlitt, herrührt. Auch diefs wird an demselben Orte von Biot bestätigt. Bei meinen wenigen Versuchen zapfte ich zu verschiedenen Zeiten Saft aus verschiedenen Weinstöcken in ziemlich gleichen Höhen, und fand das Gewicht desselben mit dem Vorrücken der Vegetationsperiode um etwas wachsen. Die Versuche sind jedoch nur gemacht, um das Gewicht einer Saftsäule von gegebener Höhe für anderweitige Zwecke annähernd zu bestimmen, und machen auf weitere Folgerungen keinen Anspruch.

Digitized by Google

nes Rohr, das zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt war, auf den $\frac{7}{6}$ Zoll dicken Stamm eines gegen Süden gelegenen Weinstocks, den er zwei und dreiviertel Fuſs über der Erde und ebenfalls unterhalb aller Verzweigungen abgeschnitten hatte. Das Quecksilber erreichte am 15. April 7 Uhr Morgens sein Maximum von $32\frac{1}{2}$ Zoll; es fiel bei diesem Versuche jedesmal am Tage um einige Zolle, nur am 17. April bei warmem Regen stieg es den ganzen Tag über.

Hales zieht aus diesen beiden Versuchen den richtigen Schluſs, daſs das Saftsteigen an sich durch die Tageswärme begünstigt werde, und nur die Verdunstung, die in dem zweiten Versuche wegen der gröſseren Länge des Stammes gröſser war, das Quecksilber während eines Theiles des Tages fallen mache. Dieſs stimmt vollkommen damit überein, daſs, wie schon Dutrochet gezeigt hat, die hydro-mechanischen Wirkungen der Diffusion bei steigender Temperatur wachsen, wenigstens innerhalb der Gränzen, zwischen welchen sich die Variationen unserer Lufttemperatur bewegen. Ich muſs übrigens gestehen, daſs es mir überaus wahrscheinlich ist, daſs bei dem zweiten Versuche der abgeschnittene Weinstock durch die Wurzel mit einem anderen zusammenhing, was bei Spalierstöcken sehr häufig der Fall ist, und worauf Hales wohl keine besondere Aufmerksamkeit richtete, da ihm die möglichen Folgen dieses Umstandes für seinen Versuch wenigstens damals noch unbekannt gewesen zu seyn scheinen. Ich vermuthe dieſs deshalb, weil mir das tägliche Sinken, welches am 11., 14. und 16. April $6\frac{1}{2}$ und $6\frac{3}{4}$ Zoll Quecksilber betrug, viel zu beträchtlich scheint, um der Verdunstung eines alten $2\frac{3}{4}$ Fuſs langen Stammes zugeschrieben zu werden, während, wenn eine Verbindung mit einem andern Stocke stattfand, die Verdunstung dieses ganzen Stockes mit in Betracht kommen konnte, wie sich dieses aus meinen Versuchen ergeben wird.

Digitized by Google

Drittens befestigte Hales ein Glasrohr, wie das vorige, dicht über der Erde an einen Weinstock von 20 Fuſs Höhe (*a Vine wich run 20 feet high*, was Buffon sehr zum Nachtheile des Verständnisses mit *une vigne qui portait un cep de 20 pieds de longueur* übersetzt) [1]), und das Quecksilber erreichte in ihm ein Maximum von 38 Zoll.

Viertens befestigte er am 4. April drei Röhren auf drei Zweigen eines Weinstockes, von denen der eine ein alter Ast, die beiden anderen zweijährige Triebe waren. Er beobachtete hierbei, daſs die Variationen, welche durch Temperaturwechsel und Tageszeiten hervorgebracht werden, sich an dem alten Aste stärker markirten, als an den beiden jüngeren. Mit den drei Maximis von 21, 26 und 26 Zoll Quecksilber, welche er angiebt, läſst sich leider nicht viel anfangen, da man zwar die Höhe des Weinstockes aus der Höhe der Mauer (11½ Fuſs), an der er gezogen war, errathen kann, es aber unmöglich ist, die Erhebung der Nullpunkte der Quecksilberflächen über dem Erdboden aus den Angaben von Hales zu bestimmen, indem er nur die Entfernungen der Schnittflächen von der Wurzel, den Stamm und die Aeste entlang gemessen hat, Gröſsen, die, wie wir bald sehen werden, vollkommen unwesentlich sind.

Fünftens machte Hales noch verschiedene Versuche, bei denen er theils eine, theils mehrere Röhren auf Weinstöcken befestigte, über die aber kein hinreichendes Detail vorhanden ist, um die numerischen Resultate mit anderweitigen Beobachtungen zu vergleichen. Er machte dabei folgende Wahrnehmungen:

Je frischer die Schnittfläche war, um so mehr stieg und fiel der Saft binnen 24 Stunden, so daſs sich die Differenz zwischen täglichem Maximum und täglichem Minimum auf 4 bis 6 Fuſs (Saft) belief, aber nach 5 bis 6 Tagen war die Differenz nicht mehr so groſs, weil

1) *Statique des vegetaux p.* M. Hales, *traduit de l'Anglais par* Buffon. *A Paris MDCCXXXV.*

Digitized by Google

sich die Gefäfse auf dem Querschnitt angefüllt und zusammengezogen hatten (*the sap-vessels at the transverse cut being saturate and contracted*). Wenn er dann den Ast um ein oder zwei Knoten tiefer abschnitt und das Rohr von Neuem befestigte, war das Steigen und Fallen wieder sehr beträchtlich.

Warme und feuchte Luft begünstigte das Steigen des Saftes. — Wenn zu Anfang oder in der Mitte der Zeit des Blutens die Witterung günstig war, so stieg der Saft sehr kräftig, die Kraft ward aber durch kalte Ostwinde vermindert.

Wenn am Morgen während des Saftsteigens ein kalter Wind wehte bei abwechselndem Wolkenschatten und Sonnenschein, so sank und stieg der Saft plötzlich, wie das Quecksilber im Thermometer, um einen oder mehrere Zolle (Saft), je nachdem Schatten eintrat oder die Sonne wieder frei wurde.

Der Beginn des täglichen Sinkens fiel früher an den Weinstöcken die gegen Morgen sahen, als in denen gegen Mittag, am spätesten in denen gegen Abend.

Warmer Regen nach einem kalten Tage machte, dafs der Saft gegen Mittag nicht fiel, sondern nur langsamer stieg.

Als in einem Zwischenraume von vier bis fünf Tagen auf zwei Aeste desselben Stammes Röhren gesetzt wurden, stieg der Saft in der zuletzt aufgesetzten am höchsten; aber als die zweite aufgesetzt wurde, wobei viel Saft ausfloſs, sank der Saft in der zuerst aufgesetzten, und setzte sich hernach nicht wieder in's Gleichgewicht (*i. e. surface of the sap in each was at very unequal heights*), was von der Schwierigkeit herrührte, mit der der Saft durch die angefüllten und contrahirten Gefäfse des zuerst abgeschnittenen Astes drang.

Bei sehr warmem Wetter stieg eine so grofse Menge von Luftblasen in dem Safte auf, dafs sie einen zollhohen Schaum auf denselben bildeten.

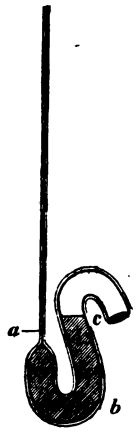
So weit Stephan Hales.

Digitized by Google

Brisseau Mirbel (*Elements de physiologie végétale et de Botanique. à Paris* 1815. *p.* 198) machte im April 1811 einen Versuch, bei welchem das Quecksilber bis auf 29 Zoll gehoben wurde, über den aber alle weiteren Bestimmungen fehlen.

Meyen (Neues System der Pflanzenphysiologie. Berlin 1838. Bd. II S. 59) wiederholte im April 1837 die Versuche von Hales, und bestätigt dessen Resultate; seine Beschreibung der Versuche ist aber so unvollkommen, dafs man aus denselben nichts Sicheres mehr entnehmen kann.

Meine eigenen Versuche habe ich im April und Mai dieses Jahres an den Weinstöcken des Hrn. Geheimrath Mitscherlich, der mir mit gewohnter Bereitwilligkeit und Güte die Erlaubnifs dazu ertheilte, angestellt. Die Röhren, welcher ich mich bediente, hatten die in nebenstehender Figur abgebildete Form. Der Durchmesser des dickeren Theiles der Röhre war gröfser oder geringer, je nach der Dicke des Zweiges auf den dieselbe gesetzt wurde, der innere Durchmesser des dünneren Theiles belief sich auf 1 bis 1,3 Millimeter. Diese Röhren wurden so weit mit Quecksilber gefüllt, dafs dasselbe, wenn sie vertical standen, den Raum *abc* ausfüllte, und die durch den engeren Theil gesetzte Capillardepression bemerkt. Dann wurde auf das Ende des dicken Schenkels ein vierfaches Kautschuckrohr von etwas mehr als einem Zoll Länge gesteckt, das, nach Mitscherlich's Methode, mit entgegengesetzten Nähten gefertigt war, und durch dieses das Glasrohr auf dem gekappten Aste befestigt, so dafs das Ende des absteigenden Schenkels unmittelbar auf der Schnittfläche stand. Um das Kautschuckrohr wurde alsdann noch ein zollbreiter Streifen Kartenpapier gewickelt und mit Bindfaden befestigt. Un-



Digitized by Google

terläfst man diese Vorsichtsmafsregel, so wird das Kautschuckrohr durch den wachsenden Druck von innen zwischen den Ligaturen bauchig ausgedehnt, was zwar an sich nichts zu bedeuten hat, weil es dem Weinstocke auf die Production von einem Cubikcentimeter Saft mehr oder weniger nicht ankommt, und der Druck dadurch nicht verändert wird, was aber leicht ein Zerreifsen des Kautschucks nach sich zieht, wenn derselbe durch die Sonnenhitze erweicht wird.

Die Umstände erlaubten mir nicht, die Versuche, welche Hales mit einzelnen astlosen Stämmen angestellt hat, zu wiederholen, doch läfst die unübertreffliche Genauigkeit dieses Naturforschers keinen Zweifel an der Richtigkeit des Beobachteten aufkommen. Was in Rücksicht auf die Bedingungen des zweiten Versuchs zu bemerken ist, das ist oben erwähnt worden, und ich kann deshalb denselben später nicht zur Vergleichung mit anderen Beobachtungen benutzen.

Meine Versuche wurden sämmtlich an Spalierstöcken gemacht, von denen die, auf welchen die Röhren No. I bis V standen, an einer Mauer gegen Osten, die, auf denen die Röhren No. VI bis XV standen, an einer Mauer gegen Süden gezogen waren.

Die an den verschiedenen Röhren zu verschiedenen Zeiten gemessenen Differenzen zwischen den Quecksilberständen in beiden Schenkeln sind in der Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung nach Pariser Linien verzeichnet. Ueber die näheren Bedingungen der Versuche habe ich noch Folgendes hinzuzufügen.

Die Röhre No. I wurde am Morgen des 18. April auf einen mehrjährigen Ast, dessen gröfster Durchmesser 6 Par. Linien, der kleinste $4\frac{1}{2}$ Lin. betrug, $2\frac{1}{2}$ Par. Fufs über der Erde aufgesetzt.

Die Röhre No. II wurde an demselben Morgen in gleicher Höhe auf einen einjährigen Trieb von $3\frac{1}{2}$ Lin. Dicke eines anderen Weinstockes aufgesetzt.

Digitized by Google

Die Röhre No. III wurde an demselben Morgen in einer Höhe von 10 Fuſs über der Erde auf einen einjährigen Trieb (dessen gröſster Durchmesser $3\frac{1}{2}$ Lin., der kleinste $2\frac{1}{2}$ Lin. betrug) eines dritten Weinstockes aufgesetzt.

Die Röhren No. IV und V wurden am Abend des 19. April aufgesetzt, erstere $6\frac{3}{4}$ Fuſs über der Erde auf einen einjährigen Trieb von $2\frac{1}{2}$ Lin. Dicke, letztere auf einen einjährigen Schöſsling von derselben Dicke, der aus derselben Wurzel sproſste, $1\frac{1}{4}$ Fuſs über der Erde.

Alle vier Stöcke hatten die Sonne von Morgens 7 Uhr bis Mittags 12 Uhr.

Die Röhren No. VI und VII wurden am Vormittage des 23. April auf zwei einjährige Triebe eines und desselben Stockes gesetzt, von denen der für VI als gröſsten Durchmesser 4 Lin., als kleinsten 3 Lin. hatte, der zweite als gröſsten 3 Lin., als kleinsten $2\frac{1}{2}$ Lin. No. VI stand 8 Fuſs über der Erde, No. VII 6 Fuſs 8 Zoll darunter, also 1′ 4″ über der Erde. Der Stock bekam die Sonne Morgens zwischen 7 und 8 Uhr, verlor sie Mittags nach 12 Uhr.

Die Röhren No. VIII und IX wurden am Morgen des 27. April auf zwei einjährige Triebe eines und desselben Stockes aufgesetzt, von denen der, auf dem No. VIII stand, als gröſsten Durchmesser $3\frac{1}{2}$ Lin. als kleinsten 3 Lin. hatte, und der, auf dem No. IX stand 3 Lin. dick war. No. VIII stand 7 Fuſs über der Erde, No. IX $4\frac{1}{4}$ Fuſs darunter. Der Stock bekam die Sonne um 9 Uhr, verlor sie nach 1 Uhr. No. IX ward am Abend des 1. Mai nach 8 Uhr zerschlagen, weshalb hier die Beobachtungen abbrechen.

Die Röhre No. X ward am Morgen des 30. April $6\frac{1}{4}$ Fuſs über der Erde auf einen einjährigen Trieb aufgesetzt, dessen gröſster Durchmesser 4 Lin., der kleinste 3 Lin. betrug.

Die Röhre No. XI wurde zu derselben Zeit $3\frac{3}{4}$ Fuſs

Digitized by Google

unter X auf denselben Stock, aber auf einen zweijährigen Trieb aufgesetzt, dessen gröfster Durchmesser 4 Lin., der kleinste 3½ Lin. betrug. Der Stock bekam die Sonne zwischen 9 und 10 Uhr, verlor sie zwischen 1 und 2 Uhr.

Die Röhre No. XII wurde am 3. Mai Nachmittags 3 Uhr auf einen einjährigen Trieb von 2 Lin. Dicke 2 Fufs über der Erde aufgesetzt. Als am Abend 7 Uhr von dem benachbarten Stocke 4¾ Fufs über der Erde ein einjähriger Trieb (dessen gröfster Durchmesser 3¾ Lin., der kleinste 3½ Lin. betrug) für die Röhre No. XIII abgeschitten wurde, stand das Quecksilber in XII schon auf 17″ 5‴, fing aber nach dem Abschneiden plötzlich an zu fallen. Nachdem XIII möglichst schnell aufgesetzt war und das Quecksilber in ihr zu steigen begonnen hatte, fing es auch in XII allmälig wieder an zu steigen, und erhob sich in ziemlich kurzer Zeit wieder bis auf 17″ 1‴, in XIII aber stieg es in derselben Zeit auf 15″.

Die Röhren No. XIV und XV wurden am 8. Mai zwischen 8 und 9 Uhr Morgens in gleicher Höhe (3′ 7″ über der Erde) auf zwei benachbarte Stöcke aufgesetzt. Beide Triebe waren einjährig, der auf den XIV gesetzt wurde, hatte als Durchmesser 4 Lin. und 3 Lin., der auf den XV gesetzt wurde 2¾ Lin. und 2½ Lin. Während des Befestigens stieg das Quecksilber aufserordentlich schnell, und erreichte in sehr kurzer Zeit in XIV die Höhe von 11, in XV, das einige Minuten früher aufgesetzt wurde, die Höhe von 13 Zoll.

Sucht man nun zuvörderst die Angabe von Hales, dafs die tägliche Periode um so stärker markirt sey, je frischer der Schnitt ist, an meinen Beobachtungen zu prüfen, so findet man sie überall bestätigt. Als Grund dieser Erscheinung führt Hales an, dafs sich die Spiralgefäfse contrahirten und verstopften. Was ich darüber beobachtet habe, ist Folgendes. Als am Abend des 1. Mai die Röhre No. IX zerschlagen war, hing ich am andern Morgen unter dem zurückgebliebenen Stücke Glas-

Digitized by Google

rohr, das noch bis an sein erstes Knie mit Saft gefüllt war, eine Flasche auf, um zu sehen wie stark der Ast noch blute, und fand nach 24 Stunden nur wenige Tropfen Saft in der Flasche. Hierauf nahm ich mehrere andere ältere Röhren ab, und fand, dafs ihre Aeste fast gar nicht mehr bluteten. Die mikroskopische Untersuchung der Aeste zeigte, dafs die Spiralröhren an der Schnittfläche mit einer körnigen, undurchsichtigen, braungefärbten Masse erfüllt waren, welche die kleinen ganz verstopfte, in den gröfseren in der Mitte ein kleines Loch zurückliefs. Diese Masse konnte indefs nicht die alleinige Ursache der Verstopfung seyn, denn wenn man einen Querschnitt von einer Linie und mehr Dicke von einem solchen Aste abtrug, so begann der Saft noch nicht wieder hervorzudringen, sondern man mufste, wie Hales angiebt, meist ein ganzes Internodium wegnehmen, um den Zweig wieder kräftig bluten zu machen. Dafs die älteren Aeste diesem Uebelstande weniger unterworfen sind, als die jüngeren, und deshalb die tägliche Variation länger richtig angeben, wie solches schon von Hales beobachtet wurde, hat wohl hauptsächlich darin seinen Grund, dafs sich in älteren Zweigen viel gröfsere Spiralröhren ausbilden als in jungen. Diefs Undurchgängigwerden der Spiralröhren enthält den Grund, aus dem die Beobachtungen an den ersten elf Röhren mit dem 3. Mai abgebrochen sind, und an den übrigen vier nur einige Tage umfassen.

Nachdem wir nun so einen Umstand kennen gelernt haben, der zu sehr falschen Angaben über den Werth der täglichen Variation führen kann, betrachten wir die wahren Veränderungen desselben im Laufe der Zeit des Blutens. Diese Veränderungen lassen sich eintheilen in wesentliche oder constante, das heifst in solche, die mit der Vegetationsperiode des Weinstockes unmittelbar zusammenhängen, und also in allen Jahren dieselben bleiben müssen, und in accidentelle, welche von dem jedesma-

Digitized by Google

maligen Wasserreichthum des Bodens und der Atmosphäre, und von der Temperatur abhängig sind. Die constanten Veränderungen bestehen darin, dafs der Werth der täglichen Variation vom Anfange der Zeit des Blutens bis zum Ende derselben fortwährend wächst, so dafs der Unterschied zwischen täglichem Maximum und täglichem Minimum zuletzt einen Fufs Quecksilber und mehr beträgt, während er anfangs nur einige Linien betrug. Dieſs Wachsen ist langsam bis zur Zeit des jährlichen Maximums, das heifst bis zu der Zeit, in der die Knospen aufbrechen und die Blätter sich zu entwickeln beginnen; dann aber wird es plötzlich sehr rasch durch die reichliche Verdunstung, welche durch die jungen Blätter gesetzt wird. Diese aufserordentliche Zunahme der täglichen Variation gegen das Ende der Zeit des Blutens ist der Beobachtung von Hales und von Meyen entgangen, indem sie nur anführen, dafs das Quecksilber nach und nach bis unter Null gefallen sey. Dieſs hat darin seinen Grund, dafs beide zu der betreffenden Zeit keine neue Röhren mehr aufsetzten, sondern nur an solchen beobachteten, die schon längere Zeit auf ihren Aesten gestanden hatten, und deshalb die tägliche Variation nicht mehr richtig angaben. Die zu dieser Zeit angestellten Beobachtungen zeigen zugleich, auf welche Weise das Bluten sein Ende erreicht. Man sieht nämlich, dafs die Kraft, welche das Wasser aus der Erde in den Stock hineinhebt, keineswegs schon erlischt, sondern dafs dieselbe gerade zu dieser Zeit sehr grofs ist, dafs aber so viel Saft für die Vegetation verwendet wird, und den Tag über so viel Wasser verdunstet, dafs der Holzkörper in jeden 24 Stunden einen Verlust an Flüssigkeit erleidet, bis sich dieses Verhältnifs so steigert, dafs der Saft zu keiner Tageszeit mehr aus gekappten Aesten hervorquellen kann.

Ueber die accidentellen Veränderungen des Werthes der täglichen Variation läfst sich für jetzt nur sagen, dafs

Digitized by Google

derselbe durch Regen und feuchte Luft verringert, durch trocknes Wetter vergröfsert wird, wie dieses schon Hales beobachtete. Den Beweis dafür kann jeder Leser in der Vergleichung mit den meteorologischen Beobachtungen des betreffenden Zeitabschnittes finden; der Grund davon leuchtet aus dem Vorhergehenden ohne weiteres ein.

Ich brauche wohl nicht anzuführen, dafs man über die Lage der täglichen Periode eben so wenig wie über die Gröfse der Variation Röhren zu Rathe ziehen darf, die schon längere Zeit auf ihren Zweigen gestanden haben; denn in ihnen steigt das Quecksilber oft plötzlich, wenn es in den frisch aufgesetzten schon anfängt zu fallen, weil Saft, Luft und Quecksilber in der Röhre durch die Sonnenhitze ausgedehnt werden, und wegen der mangelhaften Communication der wachsende Druck der Quecksilbersäule geraume Zeit braucht, um die Differenz wieder auszugleichen. Täuschungen der Art scheinen nicht ohne Antheil an den Angaben zu seyn, welche uns von Hales über den verstärkenden Einflufs der Morgensonne auf die Druckkraft des Saftes überliefert sind. Die Zahl der Beobachtungen, welche ich im Laufe jedes Tages anstellen konnte, ist zu gering, als dafs sich aus ihnen die Zeit des täglichen Minimums genau bestimmen liefse; doch läfst sich aus ihnen ersehen, dafs dasselbe im Allgemeinen um so später eintritt, je später der Stock die Sonne bekommt, wie dieses schon von Hales mit grofser Genauigkeit beobachtet worden ist.

Wir kommen jetzt zu zwei Fragen, welche durch die früheren Beobachtungen nicht hinreichend entschieden sind, nämlich zu denen: Wie verhält sich die Kraft des Saftes in verschiedenen Höhen, und wie verhält sie sich, wenn man zu den Versuchen Zweige von verschiedenem Alter oder verschiedener Dicke benutzt?

Wir wollen zuvörderst die erste dieser beiden Fragen zu beantworten suchen.

Digitized by Google

Betrachten wir die Beobachtungen, welche an den Röhren No. VI und VII, die in verschiedenen Höhen auf ein und demselben Stocke standen, gemacht worden sind, so zeigt es sich, dafs bis zum 25. April Nachmittags 3 Uhr, von wo an die Bewegungen des Quecksilbers aus weiter oben erwähnten Gründen anfangen unregelmäfsig und unzuverlässig zu werden, No. VII immer 69 bis 74 Lin. mehr angab als No. VI. Da sich also die Curven, welche beide Quecksilberniveaus in den ersten Tagen beschrieben, so sehr dem Parallelismus nähern, dafs man zwischen dem Gange beider einen inneren Zusammenhang vermuthen mufs, so wäre es interessant ihren mittleren Abstand von einander genau zu kennen, um ihn mit der Erhebung des Nullpunktes beider Röhren über der Erde zu vergleichen.

Die Zahl der Beobachtungen ist viel zu gering, um aus ihnen den wahren Gang der Curven mit einiger Sicherheit zu bestimmen, und ihren mittleren Abstand nach der üblichen Methode zu berechnen; ich habe mich deshalb begnügt unmittelbar aus den Beobachtungen die mittlere Differenz nach der Formel

$$\delta = \frac{t(d+d_1)+t_1(d_1+d_2)\ldots\ldots t_n(d_n+d_{(n+1)})}{2(t+t_1+t_2\ldots\ldots+t_n)}$$

zu berechnen, indem ich mit d; d_1; d_2, und so fort die beobachteten Differenzen bezeichnete, mit t; t_1; t_2 die Zeitabschnitte, welche zwischen je zwei Beobachtungen lagen, und mit δ endlich die gesuchte mittlere Differenz. Ich fand dieselbe $=70''',8$. Wenn nun der Saft dieser beiden Aeste im Innern des Stockes frei communicirte, so mufste der Druck einer Saftsäule, die so hoch war, wie der Nullpunkt von No. VI über dem von No. VII lag, dem einer Quecksilbersäule von $70''',8$ Höhe entsprechen. Der Saft wog zu dieser Zeit 1,0008, die Höhe der Säule war 6 Fufs 8 Zoll, sie entsprach also $70''',6$ Quecksilber. Man darf jedoch nicht hoffen diese aufserordentlich genaue Uebereinstimmung überall wiederzufin-

Digitized by Google

den; denn ich weifs sehr wohl, dafs sie hier zum Theil auf Rechnung des Zufalls kommt, da das Mittel von 70,8 nach einer an und für sich unvollkommenen Methode aus Gröfsen berechnet wurde, unter denen die gröfste von der kleinsten um 5 Ganze verschieden ist.

Betrachten wir nun die Röhren No. VIII und IX, so wissen wir, dafs der Nullpunkt von VIII $4\frac{1}{4}$ Fufs über dem von IX stand, der Saft wog am 27. April, als die Röhren aufgesetzt wurden, in dem zunächst benachbarten Stocke 1,0009; berechnet man also den Druck der Saftsäule zwischen beiden Röhren, so findet man ihn =45 Lin. Quecksilber, und in der That giebt auch die Röhre No. IX am Morgen des 28. April 44, am Mittag 46 Linien Quecksilber mehr an als No. VIII.

Ich mufs hinzufügen, dafs ich mich in diesem Falle direct überzeugt habe, dafs der Saft nicht nur der beiden Aeste, auf denen die Röhren standen, communicirte, sondern dafs er auch mit dem des Nachbarstockes durch eine unter der Erde fortkriechende Wurzel in Verbindung stand; denn als ich die Röhren aufgesetzt hatte, stieg in ihnen das Quecksilber sogleich sehr lebhaft, als ich aber von dem Nachbarstocke einen zweijährigen Trieb abgeschnitten hatte, um Saft für die Bestimmung des specifischen Gewichts zu sammeln, fing das Quecksilber in beiden Röhren an zu fallen, und war in beiden am Abend bis auf Null zurückgekommen. Hierauf verband ich die Wunde des Nachbarstockes mit einem Kautschuckrohr, in dem ein Stück eines dicken Glasstabes befestigt war, das Quecksilber fing in beiden Röhren wieder an zu steigen, und zeigte am andern Morgen die in der Tabelle verzeichneten Höhen. Ich kann also mit Sicherheit behaupten, dafs das spätere Abweichen vom Parallelismus, welches die Curven von VIII und IX zeigen, nur in der bekannten Verstopfung der Spiralgefäfse seinen Grund hat. Auch wird man mich nicht unmotivirter Conjecturen über fremde Versuche beschuldigen, wenn ich es

Digitized by Google

wahrscheinlich finde, dafs Hales in dem Experimente, welches ich als zweites angeführt habe, nicht, wie er glaubte, die Wirkung der Wurzel und des Stammes allein, sondern zugleich die Wirkung eines ganzen benachbarten Stockes beobachtete. Möglich ist dieses, weil Hales ebenfalls an Spalierstöcken beobachtete, und nicht angiebt, dafs er sich auf irgend eine Weise von der Isolation seines Stockes überzeugt habe, wahrscheinlich wird es dadurch, dafs er am 11., 14. und 16. April, nachdem die Röhre schon 5, 8 und 10 Tage auf ihrem Stocke gestanden hatte, das Quecksilber durch Verdunstung um $6\frac{1}{2}$ und $6\frac{3}{4}$ Zoll fallen sah. Ja es ist unmöglich, dieses Fallen der Verdunstung eines $2\frac{3}{4}$ Fufs langen, alten, astlosen Stumpfes zuzuschreiben, wenn man liest, dafs der Saft in der Röhre auf dem andern Stamme von 7 Zoll Länge gar kein durch Verdunstung bedingtes tägliches Sinken zeigte, sondern gerade zur Zeit der gröfsten Tageswärme am lebhaftesten stieg, und dafs die betreffenden Differenzen von $6\frac{1}{2}$ und $6\frac{3}{4}$ Zoll 2, 4 und 7 Tage vor dem jährlichen Maximum beobachtet wurden, also keineswegs zu einer Zeit, wo die täglichen Variationen schon sehr grofs sind.

Die Röhren No. XII und XIII, die auf zwei benachbarten Stöcken standen, zeigten ebenfalls, wie oben bemerkt ist, schon beim Aufsetzen, dafs der Saft beider Stöcke communicirte, und am Morgen des 4. Mai zeigten die Quecksilbersäulen ihre richtige Differenz von 29‴, welche der Höhendifferenz ihrer Nullpunkte von $2\frac{3}{4}$ Fufs, das Gewicht des Saftes zu 1,001 berechnet, entspricht. Am Nachmittage 3 Uhr war die Differenz nur 24‴, weil die durch die verschiedene Verdunstung beider Stöcke gesetzte Unregelmäfsigkeit nicht sogleich wieder ausgeglichen wurde. Am andern Morgen war die Differenz wieder 29‴, von da an aber wird die Beweglichkeit der Quecksilbersäulen mangelhaft und der Gang der Curven unregelmäfsig.

Digitized by Google

Betrachten wir dagegen die Röhren No. X und XI, welche auf einem und demselben Stocke standen, so zeigt sich in dem Gange beider Quecksilberstände von vorn herein nur eine geringe Uebereinstimmung, und die Differenz derselben ist gleich am ersten Tage 6" 9‴ und 5' 11‴, welches keineswegs der Höhendifferenz der Nullpunkte von $2\frac{1}{2}$ Fufs entspricht, sondern für sie viel zu bedeutend ist. Ich lege jedoch auf die mit diesen Röhren angestellten Versuche kein besonderes Gewicht, da der Kautschuckverschlufs von No. X undicht wurde und ihm durch einen neuen Verband nachgeholfen werden mufste. Entschieden habe ich dagegen den entgegengesetzten Fall einer zu kleinen Differenz an den Röhren IV und V beobachtet, die sich ebenfalls auf ein und demselben Stocke $4\frac{1}{4}$ Fufs über einander befanden, und in denen die Differenz des Druckes am ersten Tage $1\frac{1}{3}$ Zoll nicht übersteigt. In diesen Röhren glich sich also keineswegs der Druck nach den Gesetzen der Hydrostatik aus.

Wir haben uns nunmehr zunächst die Frage zu beantworten: Wie geht es zu, dafs der Saft zweier Aeste eines und desselben Stockes bisweilen nicht so frei communicirt, dafs sich der Druck in denselben nach den hydrostatischen Gesetzen ausgleicht, während dieses häufig nicht nur bei Aesten eines und desselben Stockes, sondern sogar bei Aesten zweier verschiedener Stöcke, die eine gemeinschaftliche Wurzel haben, der Fall ist? Hierüber giebt die anatomische Untersuchung des Holzkörpers vollkommenen Aufschlufs. Betrachten wir nämlich den Querschnitt des trocknen Holzkörpers des Rebstockes mit bloſsen Augen oder unter der Lupe, so sehen wir, dafs ihn helle radiale Streifen durchsetzen, die an der Peripherie anfangen und allmälig immer feiner werdend, theils an den Gränzen der Jahresringe verschwinden, theils das Mark erreichen und sich um dasselbe in einem weifslichen Ring vereinigen. Diese radialen Streifen sind bekanntlich die Querschnitte der sogenannten

Digitized by Google

Markstrahlen, das heifst der horizontal und zugleich radial gelagerten Zellen des Holzkörpers; der weifsliche Ring ist der Querschnitt der Markscheide, das heifst der mit Amylum gefüllten, mehr oder weniger in der Längsaxe verlängerten Zellen, welche das abgestorbene Mark der Internodien zunächst umgeben, und in den Knoten unmittelbar in die polygonalen, ebenfalls mit Amylum gefüllten Markzellen derselben übergehen. Diejenigen Markstrahlen, welche das Mark erweichen, theilen den Holzkörper in eben so viele Fächer, welche ihrerseits wieder durch die Markstrahlen der späteren Jahresringe in Unterabtheilungen getheilt werden. In den Markstrahlen finden sich niemals Spiralröhren, sondern diese liegen sämmtlich mit den vertical gelagerten Zellen in den so eben beschriebenen Fächern, und in diesen oft so dicht neben einander, dafs sie nur durch ein einfaches Gitterwerk, von queren, etwas schräg verlaufenden Spiralfasern getrennt werden, die unter sich durch eine so dünne Membran verbunden sind, dafs es in den älteren Theilen des Holzes oft schwer ist, sich von ihrer Existenz zu überzeugen. Fragen wir uns nun, welche Aufklärung uns diese Anordnung der Spiralröhren über die mehr oder weniger vollkommene Ausgleichung des hydrostatischen Druckes in zwei auf verschiedene Aeste ein und desselben Stockes aufgesetzten Röhren liefert, so ist es klar, dafs dieselbe um so leichter von Statten gehen mufs, je näher die Spiralröhren beider Aeste, oder wenn man will ihre mehr oder weniger directen Fortsetzungen [1])

1) Die sich neu bildenden Spiralröhren verbinden sich bekanntlich niemals mit schon vorhandenen, sondern die Gefäfse jedes Jahresringes verlaufen vollkommen isolirt von denen des vorhergehenden und denen des zunächst darauf folgenden, ja die longitudinale Verbindung zwischen den Spiralröhren eines und desselben Jahresringes ist keineswegs im Einzelnen immer vollkommen. Von der Meinung der älteren Phytotomen, dafs jede Spiralröhre einzeln für sich den ganzen Stock von einer oberen Extremität bis zu einer unteren durchsetze, ist man ziemlich allgemein zurückgekommen, und diese An-

Digitized by Google

im Stamme und dem Wurzelstocke neben einander verlaufen, und je weniger sie durch Holzzellen und besonders durch Markstrahlen von einander getrennt sind, was wiederum von ihrer Stellung zur Axe des Stockes abhängt. Man sieht also ein, dafs der Quecksilberstand in einer aufgesetzten Röhre der mittelbare Ausdruck für die Kraft des Saftes in dem ganzen Stocke ist, und der unmittelbare für die Kraft des Saftes einer Parthie des Stockes, welche einem bestimmten Theile des Querschnitts des Stammes entspricht. — Hieraus ergiebt sich zugleich

sicht wird schon durch das Mifsverhältnifs in der Zahl der Spiralröhren eines und desselben Jahresringes in Stamm, Aesten und Blättern widerlegt. Man kann sich übrigens durch die mikroskopische Untersuchung leicht überzeugen, dafs es in den Knoten unter den die Röhren constituirenden Zellen häufig an irgend einer Stelle nicht zur vollkommenen Verwachsung mit Schwinden der Querscheidewand kommt, indem dieselben nicht genau senkrecht über einanderliegen. Die Hindernisse, welche auf diesem Wege dem hydrostatischen Drucke entgegengesetzt werden, müssen indessen nicht sehr bedeutend seyn, da derselbe, wie mir meine Versuche gezeigt haben, sich bisweilen durch eine grofse Menge von Knoten hiedurch sehr rasch und vollkommen ausgleicht. Für die Leichtigkeit der Bewegung des Saftes parallel der Axe spricht, aufser vielen Experimenten über Tränkung der Hölzer und Durchgang der Flüssigkeiten durch die Spiralröhren, ein bekannter Versuch von Dutrochet. Wenn man nämlich zur Zeit des Blutens einen, mehrere Internodien langen Stab von einem Weinstocke abschneidet und ihn beugt, so sieht man sogleich den Saft aus beiden Schnittflächen an der der Concavität entsprechenden Seite aus den Spiralröhren hervorquellen. Wahrscheinlich werden die Folgen der Discontinuität einzelner Spiralröhren durch die zunächst benachbarten ausgeglichen, indem bei der sehr grofsen Länge, in der diese Röhren neben einander verlaufen, ein geringer Druck hinreichend ist, um eine in Bezug auf ihren Querschnitt sehr bedeutende Saftmenge aus einer Röhre in die andere zu pressen. Andere Spiralröhren gehen in der That ohne Unterbrechung durch die Knoten hindurch, da man Haare durch sie von Zweig zu Nebenzweig führen kann. (Vergleiche Gaudichaud: *Note relativement à quelques points de la dernière communication de M. le Docteur* Boucherie *sur la vascularité des végétaux. Comtes rendus, 22 Febr.* 1841.)

Digitized by Google

die Lösung unserer anderen Frage, nämlich der, ob das Alter und die Dicke der angewendeten Aeste einen directen Einfluſs auf den Stand des Quecksilbers üben, denn es leuchtet ohne weitere Auseinandersetzung ein, daſs dieſs nicht der Fall seyn kann, womit auch die Versuche von Hales und von mir, bei denen überall genau die Durchmesser der Zweige angegeben sind, vollkommen übereinstimmen.

Wir haben nun in dem Bisherigen gesehen, daſs sich zuerst der ganze Holzkörper des Weinstocks, mit Ausnahme der Spiralröhren, mit Flüssigkeit füllt, und daſs sich zuletzt auch diese anfüllen; wir haben aber nicht gesehen, daſs der Saft in ihnen eine eigenthümliche Steigkraft oder eine Bewegung nach oben zeigt, sondern nur, daſs er in ihnen unter einen, nach und nach immer beträchtlicher werdenden Druck gesetzt wird. Denn wenn man einen Ast abschneidet, so dringt in ihm allerdings der Saft mit einer beträchtlichen Kraft aus den Spiralröhren hervor, und zeigt also dann eine Bewegung nach oben, wenigstens in dem abgeschnittenen Aste; es ist aber längst bekannt, daſs, wenn man eine Wurzel abschneidet, der Saft in derselben Weise aus der Wurzel hervorgetrieben wird, daſs er hier also eine Bewegung nach unten zeigt. Ja meine Versuche haben sogar bewiesen, daſs die Kraft, mit der der Saft hervordringt, nach abwärts von dem Stock *zu*-, nach aufwärts *ab*nimmt, und zwar nach dem einfachen Gesetze des Wasserdruckes. Es fragt sich nun: Wie ist man zu der Ansicht gekommen, der Saft steige während der Zeit des Blutens in den Spiralröhren? Man denke sich ein vertical stehendes Rohr, das oben und unten mit einem Hahn verschlossen ist. Von diesem gehe zwischen beiden Hähnen ein horizontales Rohr ab, das es mit einem Gefäſs voll Wasser in Verbindung setzt, welches höher ist als das verticale Rohr. Oeffnet man nun den oberen Hahn, so läuft natürlich Wasser oben aus der Röhre heraus, und man

Digitized by Google

schliefst, dafs das Wasser, auch als der Hahn noch geschlossen war, fortwährend in der Röhre gestiegen sey. — Diese Schlufsfolgerung erscheint gewifs nicht sehr sinnreich, und doch war es die einer Reihe von Physiologen, welche glaubten, der Saft steige zur Zeit des Blutens in den Spiralröhren, weil er in angeschnittenen Aesten aus denselben hervorquoll. Ja diese Naturforscher öffneten sogar den unteren Hahn unseres Rohres, indem sie die Wurzel des Weinstocks abschnitten, und sahen das Wasser auch unten herauslaufen, aber diefs vermochte nicht ihre Ueberzeugung zu beeinträchtigen. Schon die morphologische Betrachtung, und die sonst in der Physiologie so beliebte Methode der Analogien und der Probabilität hätte über diefs seltsame Mifsverständnifs aufklären müssen. Die zur Zeit des Blutens vorhandenen Spiralröhren gehören nämlich sämmtlich den früheren Jahresringen an, sie führen nicht zu den Knospen, sondern die älteren von ihnen endigen blind im Holze, die des zunächst verflossenen Jahres in den Narben abgefallener Blätter, Fruchtstiele und Ranken. Die Anfänge der Spiralröhren des laufenden Jahres bilden sich in den noch in den Knospen verhüllten jungen Trieben, sie treten nie mit den alten Spiralröhren in Verbindung, sondern verbreiten sich am Ende der Zeit des Blutens, wenn sich die Knospe erschliefst und der junge Trieb anfängt sich zu entwickeln, mit aufserordentlicher Schnelligkeit in allen Theilen des Stockes über den jungen Jahresring, der bis dahin noch gar keine Spiralgefäfse hatte. Bringt man hiezu das doch ziemlich allgemein bekannte Factum, dafs sich die Spiralröhren gerade zu allerletzt mit Saft füllen, so ist es in der That schwer einzusehen, wie die Mehrzahl der Gelehrten diesen alten verbrauchten Organen früherer Jahrgänge die wichtige Rolle zugetheilt hat, dem Stocke die reichliche Saftmenge zuzuführen, welche er vor der Entwicklung der jungen Triebe in sich aufnimmt.

Da wir nun also wissen, dafs der Saft aus den Zel-

Digitized by Google

len in die Spiralröhren übergeht, und zwar erst nachdem sich sämmtliche Zellen des Stockes, welche überhaupt noch Saft aufnehmen, gefüllt haben, so handelt es sich darum, die Frage zu entscheiden, ob die Kraft, welche diesen Uebergang des Saftes aus den Zellen in die Spiralröhren bewirkt, den ersteren inhärirt oder den letzteren, oder mit anderen Worten, ob die Spiralröhren den Saft aus den Zellen aufsaugen, oder ob derselbe aus den Zellen in die Spiralröhren gepreſst wird. Die Spiralgefäſse enthalten während des Winters nichts als Luft, sie enthalten keine löslichen Substanzen, in ihnen wird niemals Amylon abgelagert, es können sich also auch die Stoffe, in welche dasselbe in den Zellen verwandelt wird, nicht in ihnen bilden. Die einzige ihnen inhärirende Kraft, durch welche sie sich mit Saft füllen könnten, ist die Capillarattraction. Der Durchmesser der Spiralröhren ist immer gröſser, oft um das Fünf-, Sechs- und Mehrfache, als der sämmtlicher angränzender Zellen; wer also meint, daſs die Spiralröhren den Zellen das Wasser durch Capillarattraction entziehen, der verlangt nichts anderes als der, welcher behauptet, daſs, wenn man in ein U-förmig umgebogenes Capillarrohr mit ungleich weiten Schenkeln Wasser gieſst, dieses in dem weiteren Schenkel höher stehe als in dem engeren. Zu bemerken ist überdieſs, daſs die Zellen ihrerseits nicht mit einer freien Wassermasse in Berührung stehen, sondern nur mit der Flüssigkeit, welche in den capillaren Räumen des Bodens zwischen den einzelnen Erdpartikeln enthalten ist. Sollte etwa Jemand den Einwand machen, daſs das durch Capillarattraction in die darüber liegenden Erdschichten gehobene Unterwasser auch noch durch Capillarattraction in die Zellen und Spiralgefäſse dringen könne, und sich hierbei wie Wasser verhalten, welches in einem capillaren Rohre steigt, das an einzelnen Stellen weiter, an anderen enger ist, so mag sich derselbe nur fragen: warum das Wasser denn nicht auch in die Spiralröhren abge-

Digitized by Google

storbener Weinstöcke eindringt? Diese Widerlegung ist allerdings wenig wissenschaftlich, sie wird aber dadurch entschuldigt, dafs eine wissenschaftlichere auf die subjective Ueberzeugung dessen, der einen solchen Einwand macht, wahrscheinlich von geringerem Einflufs seyn würde, und diese ist es, auf welche es hier allein ankommen kann. Schliefslich habe ich noch zu bemerken, dafs die meisten Spiralröhren des Weinstockes so weit sind, dafs das Wasser in ihnen nur wenige Zolle durch Capillarattraction steigen würde, wenn man sie auch mit offenen Enden unter einen Wasserspiegel tauchte.

Da wir nun gesehen haben, dafs der Uebergang des Saftes in die Spiralröhren in keiner Weise durch die Capillarattraction erklärt werden kann, und denselben keine andere Kraft als diese inhärirt, so sind wir gezwungen die Ursache dieser Bewegurg aufserhalb derselben zu suchen. Wir wissen, dafs von den Zellen des Holzkörpers die der Knoten fast sämmtlich, und in den Internodien namentlich die horizontal gelagerten, ferner die der Markscheide und noch ein grofser Theil der übrigen vertical gelagerten, während des Winters mit Amylon, einer im Wasser unlöslichen Substanz, angefüllt sind. Kurz vor und während der Zeit des Blutens verschwindet ein Theil dieses Amylons, und an seine Stelle treten Stoffe, welche theils im Wasser aufquellen, theils mit ihm unechte oder echte Lösungen bilden, und alle die Fähigkeit haben, eine bedeutende Wassermenge mit grofser Kraft an sich zu ziehen. Wir werden in der Folge in einer andern Abhandlung näher betrachten, wie sich die Zellen vermittelst dieser löslichen und aufquellenden Substanzen zuerst strotzend mit Wasser anfüllen, und wie dann, indem sie immer noch mehr Wasser anziehen, das was sie in ihrer Höhle nicht mehr beherbergen können, mit einem Theile der gelösten Substanzen als Saft in die benachbarten Spiralröhren hineingedrängt wird, und werden näher die Art betrachten, auf welche mit au-

Digitized by Google

scheinend geringen Mitteln die bedeutende Druckkraft aufgebracht wird, welche die aufgesetzten Röhren anzeigen. Wir wollen uns hier nur noch mit einigen Fragen beschäftigen, welche sich uns zunächst bei unseren am lebenden Weinstocke gemachten Versuchen aufdrängen. Zuerst fragt es sich: wo bleibt die Luft, welche in den Spiralröhren enthalten war? Es ist nicht zu bezweifeln, dafs ein grofser Theil derselben von der umgebenden Flüssigkeit nach und nach absorbirt wird, auf der andern Seite ist es aber auch eben so wahrscheinlich, dafs bei dem wachsenden Drucke ein Theil durch die Blattstielnarben und die Schnittflächen herausgedrängt wird, denn die die Spiralröhren verschliefsende Masse bildet, wenn sie nicht durchnäfst ist, für Gase keineswegs einen hermetischen Verschluss, sondern die Luft drang in Stephan Hales Versuchen schon unter einem Druck von einigen Zollen Quecksilber mit Leichtigkeit durch sie hindurch (*l. c. Cap. II* und *V*) [1]). Zu bemerken ist noch das schon von Hales beobachtete Aufsteigen von Luftblasen in der über der Schnittfläche stehenden Saftsäule, welches man besonders bei warmem Wetter und wenn die Sonne auf den Stock scheint, beobachtet. Es ist möglich, dafs diese Luft von dem von allen Seiten eindringenden Saft in den Spiralröhren mechanisch eingeschlossen war; es ist aber auch eben so möglich, dafs sie von dem Safte absorbirt war, und durch die erhöhte Temperatur frei wurde.

Zweitens fragt es sich: wie geht es zu, dafs der Saft in angeschnittenen Aesten so vorzugsweise aus den Spiralröhren, und nicht eben sowohl aus den Zellen hervordringt, da doch die Kraft, welche ihn hervortreibt, innerhalb der Zellen ihren Sitz hat? Diese Frage löst

1) Da die vernarbten Spiralröhren auch bei bedeutendem Drucke kein Wasser durchlassen, so mufs man vermuthen, dafs die sie verstopfende Substanz in Wasser aufquillt, und dadurch der Verschluss vollkommen wird.

Digitized by Google

sich aber sogleich von selbst, wenn man bedenkt, wie aufserordentlich grofs die Zahl der Zellen ist, welche ihren Ueberschufs an Saft unmittelbar in ein Spiralgefäfs ergiefsen. Wenn nämlich das Bluten noch so gering ist, dafs die aus den durchschnittenen Holzzellen hervordringende Flüssigkeitsmenge unmerklich ist, so fliefst der Saft in den durchschnittenen Spiralröhren doch zusehens über, weil die Oberfläche, welche sie dem eindringenden Safte darbieten, im Verhältnifs zu ihrem Querschnitte sehr grofs ist. Ist der Druck des Saftes schon etwas stärker, so wird alsobald die ganze Schnittfläche überflutet, so dafs man nicht mehr beobachten kann woher der Saft kommt.

Richten wir nun endlich die Frage an uns, was wir von der Bewegung des Saftes in den Spiralröhren zur Zeit des Blutens wissen, so fällt die aufrichtige Antwort freilich sehr unbefriedigend aus. Zuvörderst wissen wir, dafs die unteren Parthien der Stöcke im Allgemeinen früher bluten als die oberen. Diefs lehrt nun aber keineswegs, dafs der Saft zuerst unten durch die Wurzeln in die Spiralröhre gelange, sondern er kann eben so gut zuerst in den Aesten in sie ergossen werden, und sich nach den Gesetzen der Schwere senken: sind dann die Spiralröhren auf diese Weise bis zu einer gewissen Höhe gefüllt, so mufs ein unterhalb derselben abgeschnittener Ast bluten. Sind die Spiralröhren einmal völlig mit Flüssigkeit gefüllt, so ist dieses bei der Durchgängigkeit ihrer Wände keineswegs ein Grund, dafs die Bewegungen des Saftes in denselben aufhören; welcher Art diese Bewegungen aber sind, läfst sich vorläufig schwer entscheiden. Von einer speciellen Verfolgung der Bewegungen des Saftes in den einzelnen Spiralröhren kann gar keine Rede seyn. Die Verschiedenheit der Spiralröhren unter sich, an Gröfse und Structur, die Verschiedenartigkeit der Nachbargebilde, die sie umgeben, und endlich der Mangel aller Anhaltspunkte machen diese Aufgabe so

Digitized by Google

schwierig, dafs die Analyse der Saftbewegung in den Zellen der Charen, die bis jetzt noch Keinem gelang, im Vergleich mit ihr, als leicht und einfach erscheinen mufs. Wir dürfen uns daher nur die Frage stellen: Ist die Bewegung des Saftes in einem bestimmten Systeme von Spiralröhren, welche als unter sich vereinigt und unabhängig von den übrigen betrachtet werden, während der Zeit des Blutens im Allgemeinen eine aufsteigende oder eine absteigende, oder ist sie bisweilen eine aufsteigende, bisweilen eine absteigende, und zu welchen Zeiten ist sie auf-, zu welchen absteigend? Denken wir uns zuvörderst, dafs die Kraft, mit der der Saft in die Spiralröhren hineingepreſst wird, in jeder Höhe des Stokkes ausgedrückt werde durch die Gleichung:

$$y = ax + b = z,$$

in der b eine Constante für den actuellen Saftreichthum des Stockes, a das specifische Gewicht des Saftes und x die Differenz zwischen der Erhebung des betrachteten Punktes und der des höchsten Punktes der Spiralröhren über der Erde bedeutet, das heifst, stellen wir uns vor, dafs die Kraft y nach aufwärts in der Weise abnimmt, dafs sie dem Gegendrucke (den ich mit z bezeichnet habe) des in den Spiralröhren befindlichen Saftes überall das Gleichgewicht hält, so wird sich dieser weder nach oben noch nach unten bewegen. Denken wir uns dagegen y sey nicht $= ax + b = z$, sondern sey allgemein ausgedrückt unter der Form $F_{(x)}$, so wird die Curve, deren Gleichung ist $y = F_{(x)}$, die gerade Linie, deren Gleichung ist $z = ax + b$, in einem oder in mehreren Punkten schneiden. Kennt man nun die Curve $y = F_{(x)}$, so kann man für jede Höhe (h) erfahren, ob sich in derselben der Saft in den betrachteten Spiralröhren nach aufwärts, nach abwärts oder gar nicht bewegt. Ist nämlich, wenn wir mit q den obersten, mit p den untersten Punkt der Spiralröhren bezeichnen, der Werth von:

Digitized by Google

$$\int_h^r (y-z)\,dx - \int_q^h (y-z)\,dx$$

positiv, so bewegt sich der Saft in der Höhe h nach aufwärts, ist der Werth Null, so steht er still, ist der Werth negativ, so bewegt er sich nach abwärts. Es ist klar, dafs, wenn es für beide Linien nur einen Intersectionspunkt giebt, die Bewegung in allen Höhen nur eine aufsteigende oder nur eine absteigende seyn kann. Es ist ferner klar, dafs durch die tägliche Verdunstung zunächst der Werth von y in den oberen Theilen des Stockes beeinträchtigt wird, dafs also, falls der Saft in den Spiralröhren zu verschiedenen Tageszeiten auf- und absteigt, das tägliche Minimum in die Periode des Aufsteigens, das Maximum in die Periode des Absteigens fällt, das heifst, dafs der Saft gerade zu der Zeit am meisten Ursache hat, sich in den Spiralröhren nach abwärts zu bewegen, in welcher er nach der früheren Theorie in ihnen am stärksten steigen sollte, und in der That liegen schon jetzt Facta vor, welche es überaus wahrscheinlich machen, dafs der Saft gerade zur Zeit des jährlichen Maximums, das heifst zur Zeit des gröfsten aller täglichen Maxima, in den Spiralröhren *absteigt*, und man mufs vermuthen, dafs dieses während des gröfsten Theiles der Zeit des Blutens der Fall ist, und das Aufsteigen auf einige kurze Perioden einer sehr überwiegenden Verdunstung eingeschränkt werden mufs. Ich habe nämlich schliefslich noch eines merkwürdigen Resultates aus Beobachtungen von Hales und von mir zu erwähnen, zu welchem wir bis jetzt den Schlüssel noch nicht kennen, an das sich aber wiederum verschiedene Fragen knüpfen, welche verdienen das Interesse der Physiologen in Anspruch zu nehmen. Wir besitzen nämlich vier Beobachtungen von jährlichen Maximis, bei denen die Erhebung der Schnittfläche über der Erde und zugleich die Höhe des ganzen Stockes bemerkt ist, so dafs man die Differenz zwischen dieser und dem idealen Niveau des

Digitized by Google

des Saftes, welche nach den Notationen unserer vorigen Betrachtungen durch $\frac{b}{a}$ repräsentirt werden würde, zur Zeit des jährlichen Maximums berechnen kann.

Diese Versuche sind:

Erstens das von mir als erstes angeführte Experiment von Hales [1]), bei dem die Erhebung der Schnittfläche, und zugleich die des ganzen Stockes oder vielmehr Stumpfes über der Erde 7 englische Zoll betrug. In aufgesetzten Röhren stieg der Saft noch 21 englische Fufs oder 237 Par. Zoll. Diefs war also die Differenz zwischen der Höhe des Stockes und dem Niveau des Saftes.

Zweitens war in dem von mir als dritten aufgeführten Experiment von Hales der Stock 20 englische Fufs hoch; ein Quecksilberrohr dicht über der Erde aufgesetzt, zeigte als Maximum 38 englische Zoll Quecksilber, diefs entspricht, das Gewicht des Saftes zu 1,001, wie ich es zur Zeit der Maxima fand, berechnet, einer Saftsäule von 485 Par. Zoll, es bleiben also für die Differenz 259 Par. Zoll.

Drittens stand der Nullpunkt meines Rohres No. XI dreifsig Par. Zoll über der Erde; der Stock war, wie alle Stöcke an der Wand gegen Süden, 9 Fufs hoch, das Maximum, welches das Rohr angab, war 24″ Quecksilber oder 326″ Saft, es bleiben also für die Differenz 248 Par. Zoll.

1) Ich mufs bemerken, dafs die von Hales angegebenen Maxima in keinem Falle zu grofs, vielleicht aber um etwas zu klein sind, da man nicht weifs, wie lange die Röhren schon aufgesetzt waren, als die Maxima beobachtet worden. Ueberdiefs bemerkt Hales, dafs bei seinem ersten Versuche die Verbindungsstelle einige Male undicht geworden sey, was jedoch von geringerem Einflufs auf das Maximum ist als Hales glaubt, da der Stock, wenn die Communication an der Schnittfläche noch frei ist, den Saft bald wieder ersetzt. In der That führt auch Hales an, dafs nach dem Verkitten der Saft wieder sehr rasch gestiegen sey.

Digitized by Google

Viertens stand mein Rohr No. XII 2 Fuſs über der Erde, der Stock war ebenfalls 9 Fuſs hoch, das Rohr gab als Maximum 24″ 3‴ Quecksilber oder 329″ Saft an, es bleiben also für die Differenz 245″.

Es ist schon an sich merkwürdig, daſs sich das ideale Niveau des Saftes 20 Fuſs und darüber über die höchsten Punkte der untersuchten Weinstöcke erhob; noch auffallender ist es aber, daſs sich dieses Verhältniſs gerade in den vier einzigen vergleichbaren Versuchen, welche wir besitzen, so wiederholt, daſs der Unterschied zwischen gröſstem und kleinstem Werth nur 22 Zoll beträgt. Es ist möglich, daſs die seltsame Uebereinstimmung dieser vier Beobachtungen auf einem Zufall beruht; es ist aber auch möglich, daſs derselben ein Gesetz zum Grunde liegt, welches über die Mechanik der Saftbewegung während der Zeit des Blutens ein seltenes Licht verbreiten kann. Dieser Zweifel ist es, welcher mich getrieben hat, die vorliegenden Versuche als einen Theil einer gröſseren, noch unvollendeten Arbeit frühzeitig zu veröffentlichen, indem ich hoffe, die Pflanzenphysiologen, welche von jeher ihre Wissenschaft mit so groſsem Eifer angebaut haben, für Versuche auf einem Felde zu gewinnen, das für sie eben so wichtig seyn muſs, wie dem Zoophysiologen die Statik und Mechanik der Lymphe und des Blutes. Die Zeit für diese Versuche ist beschränkt auf einen kurzen Abschnitt jedes Jahres, und numerische Resultate, wie sie hier verlangt werden, können nur Werth haben, wenn sie in gröſserer Menge vorliegen; es sind daher die vereinten Kräfte Mehrerer nöthig, um Licht über ein bis jetzt noch dunkles Capitel der Wissenschaft zu verbreiten. Ich weiſs sehr wohl, wie viele auf experimentellem Wege zu entscheidende Fragen meine Arbeit noch ungelöst läſst, und es kann nicht undankbar erscheinen, sich mit denselben zu beschäftigen, nachdem einmal der Anfang gemacht ist, das Feld der Untersuchung planmäſsig anzubauen.

Digitized by Google

Zuerst wird zu untersuchen seyn, wie sich im Allgemeinen Stöcke von verschiedener Gröfse und verschiedenem Alter verhalten; zweitens wie sich Stöcke an verschiedenen Standörtern verhalten, und in wie weit man durch fleifsiges Begiefsen die Druckkraft des Saftes steigern kann; drittens wie sich zwei Stöcke von gleicher Gröfse und gleichem Alter, und unter übrigens gleichen Bedingungen verhalten, wenn man den einen bis auf einen Ast, auf den man das Quecksilberrohr setzt, unversehrt läfst, den andern aber in einer gewissen Höhe über der Erde abschneidet. Ich halte es jedoch nicht für zweckmäfsig, zu diesem letzten Versuche nur einen Stumpf ohne alle Augen zurückzubehalten, da man noch nicht weifs, von welchem Einflusse der Vegetationsproceſs in den Knospen auf die Metamorphose des Amylums in dem ganzen Stocke ist. Viertens wäre endlich noch zu untersuchen, ob und in wiefern die Kraft des Saftes dadurch verändert wird, dafs man die Höhe des Stockes verändert, ohne seine Masse zu beeinträchtigen, indem man seine Zweige aufrichtet, wenn sie horizontal gezogen waren, oder herunterbeugt, wenn sie vertical gezogen waren.

Zu allen diesen Versuchen müssen Stöcke angewendet werden, von denen man gewifs weifs, dafs sie keine Wurzelverbindung mit anderen haben. Man mufs ferner nicht, wie Hales und gröfstentheils auch ich, bei diesen Versuchen an Röhren beobachten, die schon längere Zeit auf dem Stocke gestanden haben, sondern man thut am besten, die Röhren immer gegen Abend aufzusetzen, vom andern Morgen an einige Tage an ihnen zu beobachten, und sie dann, nachdem die alten Wunden sorgfältig verbunden sind, durch neue, auf anderen Aesten befestigte zu ersetzen.

Diefs sind mit den Anweisungen, welche ich oben über das Befestigen der Röhren gegeben habe, die wenigen Andeutungen, welche ich denjenigen Gelehrten,

Digitized by Google

welche sich mit diesen Versuchen beschäftigen wollen, überliefern kann, und ich hoffe im künftigen Jahre durch die wissenschaftlichen Blätter zu erfahren, dafs ich nicht umsonst die Unterstützung fremder Naturforscher, besonders der glücklichen Bewohner der Weinländer, zur Lösung wichtiger und interessanter Probleme angerufen habe.

Tabelle zur S. 189 gehörig.

Tag.	Stunde.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Apr.		In Pariser Linien.							
18	6 A.	52	81	0					
19	10 M.	52	84	12					
	1	50	84	0					
	3	57	102	15					
	6	57	105	24					
20	7	88	132	58	45	61			
	10½	93	141	66	45	66			
	1	84	126	48	42	60			
	4	87	129	48	45	63			
	7½	90	126	54	48	66			
21	5½	103	131	72	61	77			
	10	84	153	45	54	66			
	12	81	141	27	36	54			
	5	102	135	63	42	69			
	7	111	132	78	48	75			
22	7	123	131	109	72	96			
	11	108	144	99	84	87			
	1	99	138	78	75	78			
	4	108	138	81	75	81			
	6	114	135	87	72	81			
23	7¼	108	136	136	70	97			
	11	144	135	111	72	105			
	1	141	138	108	75	105			
	3	138	135	108	75	105			
	6	135	135	102	75	105	26	99	
24	7	152	131	105	70	112	56	130	
	10	170	147	118	88	127	53	125	
	1	138	144	99	88	120	17	88	
	5	113	129	85	79	110	29	101	
	7	115	129	86	73	111	45	117	

Digitized by Google

Tag.	Stunde.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Apr.		In Pariser Linien.							
25	7 M.	147	118	72	65	98	105	174	
	11	174	132	81	76	108	103	176	
	3	159	130	78	78	108	86	156	
	8	152	125	74	75	104	98	164	
26	7	160	116	64	63	121	141	204	
	10	195	138	78	85	113	86	174	
	3½	163	128	69	69	109	93	138	
	8	156	124	66	82	108	125	151	
	10	152	117			106	141	161	
27	1 N.						148	166	
	4	148	115	59	67	97	168	177	
	7	152	117	60	71	99	183	186	
	10	180	138	75	93	120	141	165	
	4½	140	121	59	82	105	60	114	
28	7	138	106	50	65	96	106	156	165
	2	159	115	50	75	101	120	176	123
	8	159	108	45	72	98	123	180	156
29	7	167	101	39	60	90	126	195	191
	10	198	120	57	80	103	144	210	214
	6	174	113	42	75	101	123	181	126
30	7	162	108	39	67	96	123	186	175
	10	177	118	48	80	102	125	191	174
	3¼	163	109	38	75	99	117	167	91
	8	156	102	34	70	94	113	163	142
Mai									
1	7	147	95	27	62	90	72	156	194
	1	166	112	39	81	105	108	162	60
	8	154	106	33	73	94	101	155	121
2	7	157	102	29	66	88	98	153	194
	4½	158	106	31	72	94	99	156	174
3	10	159	105	27	67	91	98	151	201

Digitized by Google

Tag.	Stunde.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
Apr.		In Pariser Linie.						
28	7 M.	209						
	2	169						
	8	204						
29	7	236						
	10	267						
	6	164						
30	7	221						
	10	239						
	3½	144	60	141				
	8	156	85	156				
Mai								
1	7	195	108	196				
	1	184	120	180				
	8	167	140	227				
2	7		149	288				
	4½		150	262				
3	10		129	285				
4	7				291	262		
	3				170	146		
5	7¼				255	226		
6	10 A.				204	173		
	5½				204	168		
7	10				212	180		
	1				212	171		
	7½				201	148		
8	7				191	132		
	1½				198	132	— 3	— 10
	3½						— 12	— 21
	5½						— 15	+ 65
	7						— 36	+191
	9						+ 43	+ 97
9	7						+134	+165
	10						+132	+150
	12½						+ 85	— 22
	6						+ 17	— 33
	11						+ 21	+146
10	7						+ 22	+177
	9						+ 25	+171
	1						+ 26	+153
11	7						+ 23	+130
	10						+ 24	+135
	1						+ 24	+101
12	7						— 14	+ 18

Digitized by Google

II. *Ueber den Ausfluſs der Flüssigkeiten aus Oeffnungen in dünner Wand und aus kurzen Ansatzröhren; von Dr. O. v. Feilitsch.*

(Schluſs von S. 28.)

B. Einfluſs bewegter Wassertheilchen auf minder bewegte.

13.

Nachdem im Vorigen gezeigt worden, wie sich die Wassertheilchen beim Ausfluſs aus einer Oeffnung in dünner Wand verhalten, kommt es darauf an, darzuthun, wie bewegte Wassertheilchen auf minder bewegte (z. B. ruhende) bewegend einwirken.

Es war schon lange ein physikalisch-mathematisches Problem, zu erklären, daſs ein heftiger Luftstrom unter Bedingungen im Stande sey, schwere Körper anzuziehen, anstatt sie in der Richtung seiner Bewegung fortzuwehen, und zwar mit einer, bis zu einem gewissen Maximum gröſseren Kraft, je gröſser die Geschwindigkeit des Luftstroms ist. Cl. Desormes und Thénard wurden nämlich durch Hrn. Griffith, Ingenieur der Maschinen in Fourchambault, darauf aufmerksam gemacht, daſs ein Brett vor eine stark wirkende Duse gehalten, welche sich in eine Ebene ausbreitet, nicht abgestoſsen, sondern angezogen wird. Cl. Desormes veröffentlichte mehrfache Versuche [1]), welche diese Thatsache bestätigten. Hachette [2]) nahm den Gegenstand wieder auf und experimentirte auf ähnliche Weise günstig mit Wasser. Doch

1) *Annales de chim. et de phys. XXXV* (1827) *p.* 34. Daraus in Poggendorff's Annalen, Bd. X S. 265.

2) *Annales de chim. et de phys. XXXVI* (1827) *p.* 69. Daraus in Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 496.

Digitized by Google

waren seine Versuche eben nur bestätigende und durchaus nicht allgemein beweisende.

Um ihr allgemeineres hydraulisches Interesse darzuthun, schlofs ich folgendermafsen: wird ein Flüssigkeitsstrahl (elastisch oder tropfbarflüssig) auf irgend eine Weise gezwungen in einem theilweise geschlossenen, mit gleichartiger Flüssigkeit angefülltem Raume sich auszubreiten, und vermag er dann, wie obige Versuche zeigen, vor die Oeffnung jenes gröfseren Raumes gehaltene Körper anzuziehen, so setzt dieses ein Mehrausflufsbestreben voraus, als durch diesen Strahl zuzufliefsen vermag. Giebt man also jenem Mangel Gelegenheit, sich anderweit zu ersetzen, so wird durch die mefsbare Quantität des Ersetzten auch die Kraft zu messen seyn, welche jenen Mangel bewirkt.

Diese Idee realisirend liefs ich folgenden Apparat construiren: Ein Blechgefäfs, *DEFG* (Taf. I Fig 11) 3 F. rheinl. lang, $1\frac{1}{2}$ F. hoch und 1 F. breit, hatte in der Mitte der Länge eine Scheidewand, *HJ*. Möglichst weit am Boden dieser Scheidewand war eine cylindrische Röhre von verzinntem Eisenblech, *ABC*, eingelassen, deren Durchmesser $2\frac{1}{2}$ Zoll und deren Länge 8 Zoll. Diese Röhre war an beiden Seiten offen. Innerhalb derselben, in der Nähe der einen Oeffnung *BC* mündete die verticale Ausflufsöffnung *a* des horizontalen, nach vorn sich verengenden Fortsatzes *ab* eines senkrechten, in den Versuchen 6 Fufs langen Rohres *h*, welches wiederum oben mit einem Wasserbehälter *N*, von 19 Zoll in's Gevierte und 8 Zoll hoch, in Verbindung stand. Der Theil des Gefäfses *DEJH* oder *I* hatte vorn in der ganzen Breite desselben einen horizontalen Abflufs *g*, um während der ganzen Operation möglichst constante Niveauhöhe in *I* zu erhalten. Der Abflufs mündete in ein Gefäfs *M*, und aus diesem wurde der Bedarf zu einem neuen Versuche mittelst einer Druckpumpe wiederum in das obere Gefäfs *N* gepumpt [1]).

1) Um dem Vorwurf zu entgehen, dafs hydraulische Apparate gewöhn-

Digitized by Google

Die beiden Theile *I* und *II* des Gefäfses *DEFG* communicirten nur durch die Röhre *ABC*. Wurden sie bis zum Abfluſs mit Wasser gefüllt, so war im Zustande der Ruhe das Niveau in beiden dasselbe. Floſs jedoch von dem Gefäfse *N* her aus der Oeffnung *a* Wasser aus, mit einer Geschwindigkeit, entsprechend der Niveauhöhe in *N* über der Niveauhöhe in *DEFG*, welche wir *h* nennen wollen, so begann das Niveau im Theile *II* des unteren Gefäfses zu sinken, während es in *I* wegen des Abflusses *g* constant blieb.

Der Schluſs daraus ist einfach der, daſs die aus *a* ausfliefsende Wassermasse in derselben Zeit mehr aus *A* zu bewegen vermochte, als die eigene Masse betrug. Dieser Mehrabfluſs aus *A* muſste also aus der Wassermasse *II* durch die Oeffnung *BC* ersetzt werden.

Die beobachteten Erscheinungen sind folgende:

Das Sinken des Niveaus im Theile *II* schritt fort bis zu einem näher zu bestimmenden Maximum.

Bei derselben Röhre *ABC* änderte sich dieses Maximum nach der Höhe *h* und nach der Weite der Oeffnung *a*. In Bezug auf letztere betrug es gegen $1\frac{7}{8}$ Zoll für einen Durchmesser der Oeffnung $a = \frac{1}{2}$ Zoll, und für $h = 6\frac{1}{4}$ Fuſs. Es war gegen 4,5 Zoll, wenn bei gleicher Druckhöhe der Durchmesser von *a* 1 Zoll betrug.

Das Sinken des Niveaus im Theile *II* war desto bedeutender, je näher *a* an *BC* war, nahm mit der Entfernung davon anfangs unmerklich ab, dann bedeutender, und wurde schon fast $= 0$, wenn die Oeffnung *a* von der *BC* etwa um 6 Zoll entfernt war.

lich nicht vollständig beschrieben würden, füge ich noch folgende auſserwesentliche Details hinzu: Die Oeffnung *a* war in besonderen Röhren *ac*, welche sich nach *a* zu etwas verjüngten, so daſs der Durchmesser von *a* nach Bedürfniſs 1 Zoll, $\frac{1}{2}$ Zoll wurde. Sie war in der Mündung der Röhre *bde* durch einen durchbohrten Stöpsel befestigt, eben so wurde sie in *BC* festgehalten. Durch eine ähnliche Vorrichtung *fk* wurde *ABC* in der Wand *HJ* befestigt. Der Umkreis von *BC* war mit möglichst vielen Löchern versehen, welche nach Belieben geöffnet und verschlossen werden konnten.

Digitized by Google

Die Oeffnung BC der weiten Röhre war so eingerichtet, dafs sie beliebig vergröfsert und verkleinert werden konnte, indem ein aufgelötheter Deckel mit möglichst vielen Stöpsellöchern versehen war. Eine Aenderung der Gröfse dieser Oeffnung hatte aber nur Einfluſs auf die Zeit, in welcher das Maximum des Sinkens erreicht wurde, nicht aber auf die Gröfse desselben.

Das Maximum der Niveaudifferenz in I und II blieb ferner c. p. dasselbe, mochte der Theil II kleiner gemacht werden oder seinen ursprünglichen Rauminhalt behalten (was durch eine parallel HJ eingekittete Wand hergestellt werden konnte). Nur wurde dieses Maximum bei verkleinertem Raume schneller erreicht.

Im Allgemeinen habe ich die Genauigkeit der Versuche nur so weit getrieben, als sie meine Ansichten bestätigten, weshalb ich hier nur ungefähre Angaben und keine specielleren Versuchsreihen vorlege.

14.

Um diesen Versuch zu erklären müssen wir unbedingt und abermals das unreife Problem der Adhäsion zu Hülfe nehmen. Denn augenscheinlich würde der aus a mit der Geschwindigkeit $v=\sqrt{2gh}$ ausfliefsende Strahl, wenn das Wasser nicht adhärirte, von der in der weiten Röhre ABC enthaltenen Wassermasse nur einen Cylinder von der Basis a und der Höhe aA aus A hinaustreiben, und die übrige Flüssigkeit unbewegt lassen. Dem ist aber nicht so. An dem aus a ausfliefsenden Strahl adhäriren die umgebenden Wassertheilchen, an diesen wieder die nächsten u. s. f., bis im Verlauf des Weges der ursprüngliche Strahl seine Bewegung mit der umgebenden Masse getheilt hat, und mit ihr aus A nahezu mit gleicher Geschwindigkeit ausfliefst.

Die Bewegung eines jeden der zu gleicher Zeit im Querschnitt a neben einander liegenden Theilchen wird bedingt durch h (bei Annahme constanter Druckhöhe) senkrecht darüber liegende gleichartige Theilchen. Die

Digitized by Google

beschleunigende Kraft aller dieser Theilchen ist also:

$$ah,$$

die bewegende Kraft sonach:

$$\frac{ah}{a}=h.$$

Hat diese Schicht, in A angekommen, ihre beschleunigende Kraft mit allen den Theilchen gleichmäfsig getheilt, welche zu gleicher Zeit mit ihr in A liegen, und deren Maafs A sey, so wird die bewegende Kraft im letzteren Querschnitte seyn:

$$=\frac{ah}{A}.$$

Und ist a gleich der Flächeneinheit und $A=na$, so geht dieses über in:

$$\frac{h}{n},$$

die Ausflufsgeschwindigkeiten sind sonach in a und A respective:

$$v=\sqrt{2gh} \text{ und } V=\sqrt{2g\frac{h}{n}}$$

die entsprechende Ausflufsmasse in einer Secunde für die Flächeneinheit a und die Fläche $A=na$:

$$m=\sqrt{2gh} \text{ und } M=n\sqrt{2g\frac{h}{n}}=\sqrt{n}\sqrt{2gh};$$

und es wird ersichtlich, dafs, da n gröfser als 1 ist, mehr, und zwar $\sqrt{n}$ Mal mehr, Wasser aus A auszufliefsen strebt, als in a zufliefst. Es bewirkt also jede aus a mit der dortigen Geschwindigkeit austretende Schicht, dafs zu gleicher Zeit

$$(\sqrt{n}-1)\sqrt{2gh}$$

Mal mehr Masse aus A sich zu bewegen strebt nach der Richtung aA. Dieses Bestreben werden die Schichten zuerst nach der entgegengesetzten Richtung hin äufsern, und, wenn es möglich ist, sich daher ersetzen. In unserem Falle bewirkt also jene Mehrausflufsmasse, dafs sich von BC her in jeder Secunde

Digitized by Google

$$(\sqrt{n}-1)\sqrt{2gh}$$

Theilchen, also von jeder Maafseinheit der Fläche $BC = A = na$.

$$\frac{\sqrt{n}-1}{n}\sqrt{2gh}$$

Theilchen mit einer Geschwindigkeit ersetzen, welche gleich

$$v_1 = \sqrt{2g\frac{(\sqrt{n}-1)^2}{n^2}h}.$$

Die entsprechende Druckhöhe für diese Geschwindigkeit würde

$$h' = \left(\frac{\sqrt{n}-1}{n}\right)^2 h \equiv kh$$

seyn.

Es ist so gut, als ob jedes aus a austretende Theilchen, welches schon durch h gleichartig bewegt wird, überdem noch von h' dergleichen bewegt würde. Es wird also eine Geschwindigkeit annehmen, welche der Summe der beiden Druckhöhen entspricht, und zwar:

$$v' = \sqrt{2g(h+h')}.$$

In die Kraft $(h+h')$ theilen sich n Theilchen, also ist die Ausflufsgeschwindigkeit in A jetzt:

$$V' = \sqrt{2g\frac{h+h'}{n}}.$$

Die entsprechenden Ausflufsmassen sind für die Einheit der Fläche und für die $n$fache Fläche:

$$m' = \sqrt{2g(h+h')} \text{ und } M' = \sqrt{n}\sqrt{2g(h+h')}$$

folglich ein Mehrausflufsbestreben aus der Fläche A um $(\sqrt{n}-1)\sqrt{2g(h+h')}$, wovon auf die Einheit der Fläche kommt:

$$\frac{\sqrt{n}-1}{n}\sqrt{2g(h+h')},$$

entsprechend einer Druckhöhe:

$$h'' = \left(\frac{\sqrt{n}-1}{n}\right)^2 (h+h') \equiv k(h+h') = h(k+k^2)$$

Digitized by Google

Es ist nun wiederum so gut, als ob jedes aus a austretende Theilchen durch $h+h''$ [1]) gleichartig bewegt werde; die Druckhöhevermehrung für die jetzige Geschwindigkeit wird also

$$h''=\left(\frac{\sqrt{n}-1}{n}\right)^2(h+h'')\equiv k(h+h'')=h(k+k^2+k^3)$$

seyn. Das Gesetz dieser Druckhöhevermehrung ist leicht erkenntlich; ihr analytischer Ausdruck wird also nach unendlicher Zeit von der Form seyn:

$$h^{(\infty)}=h(k+k^2+k^3+\ldots+k^\infty)$$
$$=h\frac{k}{1-k}=h\frac{(\sqrt{n}-1)^2}{n^2-(\sqrt{n}-1)^2} \qquad (I)$$

Da diese Reihe sehr convergirt, so wird die durch sie bezeichnete Modification der Druckhöhe in endlicher und zwar kurzer Zeit schon nahezu erreicht werden; es ist also der Ausdruck für die Gesammtdruckhöhe, welche die Ausflufsgeschwindigkeit in a bedingt:

$$h+h^{(\infty)}=h(1+k+k^2+k^3+\ldots.)$$
$$=h\frac{1}{1-k} \qquad (II)$$
$$=h\frac{n^2}{n^2-(\sqrt{n}-1)^2}\cdot -$$

Im vorliegenden Falle ist die Druckhöhezunahme No. I mefsbar. Da nämlich die weitere Röhre ABC bei BC offen ist, wird aus dem Theile II des Gefäfses so viel Wasser durch diese Oeffnung gesogen, bis die Differenz der Druckhöhe in I und II, Fig. 11 Taf. I, jene Kraft, mit der es hindurchgesogen wird, also

$$h\frac{(\sqrt{n}-1)^2}{n^2-(\sqrt{n}-1)^2}$$

compensirt.

Anmerkung. Berechnen wir hier die Niveaudifferenzen in den Theilen I und II für $h=75$ Zoll, $a=\pi\frac{1}{16}$ Quadratzoll, $A=\pi\frac{25}{16}$

1) h gleichartige Theilchen wirken von hinten (schieben) und h'' wirken von vorn (ziehen).

Digitized by Google

Quadratzoll, also $n=25\sqrt{n}=5$; so ergiebt sich dieselbe:

1",96945 (der Versuch $1\frac{7}{8}$ Zoll).

War $h=75$ Zoll, $a=\pi\frac{1}{4}$ Quadratzoll, $A=\pi\frac{2}{1}\frac{5}{6}$ Quadratzoll, also $n=6{,}25$, $\sqrt{n}=2{,}5$, so ergiebt die Berechnung:

4",583 (der Versuch $4\frac{1}{2}$ Zoll).

(Ich konnte höchstens $\frac{1}{8}$ Zoll genau messen.)

Zusätze.

15.

Bei Berechnung dieses Versuches habe ich den Parallelismus der Schichten zu Grunde gelegt, so wie das Princip der Erhaltung der lebendigen Kräfte, nach welchem Daniel Bernoulli zuerst die Gesetze der Hydrodynamik in Rechnung zog. Wie weit jedoch jene erstere Grundlage giltig ist, beweist, dafs schon bei diesen meinen rohen Versuchen merkliche Differenzen entstanden, wenn die Röhre ABC verkürzt wurde, oder was dasselbe ist, wenn die engere Röhre so verrückt wurde, dafs die Mündung a der Oeffnung A näher kam. Ich kann mich nicht überzeugen, dafs bei Annahme des Parallelismus der Schichten blofs die »Differentiale der zweiten Ordnung« vernachlässigt würden.

Die Berechnung mufs vielmehr so constituirt werden, dafs man alle die Bewegungszunahmen der in dem Cylinder ABC ursprünglich ruhenden Wassermasse addirt, welche die Adhäsion an dem mit ursprünglich constanter Geschwindigkeit aus a hervorgehenden Wassercylinder bewirkt. Hierzu fehlen jedoch zur Zeit noch die Elemente.

Im Vorigen behauptete ich, dafs die nach der Richtung aA hin bewegten Theilchen sich von der entgegengesetzten Richtung her zu ersetzen strebten. Allerdings werden sie sich auch von irgend einer andern Richtung her ersetzen, wenn von jener kein Zufluſs gestattet ist,

Digitized by Google

es wird aber dann an lebendiger Kraft durch die im Wege stehenden festen Wände verloren gehen, wie im Folgenden näher gezeigt werden wird. Diesen Druck, den eine nach Bewegung in einer Richtung strebende Wassermasse auf feste Wände ausübt, möchte ich *hydrodynamischen Druck* nennen, im Gegensatz gegen den *hydrostatischen*, welcher schon ursprünglich nach allen Seiten gleichmäfsig wirkt. Verwechslung dieser zweifachen Drucke hat manche Verwirrung in den Ansichten hervorgebracht. So beweist z. B. Euler [1]) ganz genau, dafs die Geschwindigkeit des Wassers in Röhren, abgesehen von der Reibung, dieselbe wäre, sie möchten gebogen sein oder gerade, wenn nur die Einflufsmündung um gleichviel von der Ausflufsöffnung senkrecht abstände. Dasselbe ist von Eytelwein's [2]) Berechnung der Bewegung des Wassers in Röhren zu sagen. — Hiergegen beweisen die umsichtigen Versuche von Venturi, dafs drei gleichmäfsig gebohrte Röhren, deren Einmündung die Form des zusammengezogenen Strahles, und zwar 18 Linien (Pariser) an der weitesten Stelle, 14‴,5 an der engsten im Durchmesser hatte, welches letztere auch der Durchmesser der Röhre war, bei einer Länge von 15 Zoll und bei einer Druckhöhe von 32″,5 über der Ausflufsöffnung 4 Kubikfufs Wasser geben

in 45 Secunden, wenn die Röhre gestreckt,
in 50 Secunden, wenn sie in einen Quadrant gebogen,
in 70 Secunden, wenn sie unter rechtem Winkel gebogen war [3]).

Bei Bewegung der Flüssigkeiten, ist immer festzuhalten, dafs, wenn verschiedene Kräfte zu gleicher Zeit

1) Die Gesetze des Gleichgewichts und der Bewegung flüssiger Körper; von Euler und Brandes. Leipzig 1806. II Th., II Abth, 1. Abschn. §. 247.

2) *Sur le mouvement de l'eau etc.* (*cfr.* §. 6. zu Ende).

3) *Sur la communication laterale etc. Propos. VII p.* 23.

Digitized by Google

aus ein und derselben Oeffnung verschiedene Ausflufsmassen fordern, sich nicht diese Massen, oder was dasselbe ist, die Geschwindigkeiten addiren, sondern die wirkenden Kräfte.

In der Länge der Röhre ABC hatte ich an meinem Apparat verschliefsbare Oeffnungen anbringen lassen, um Manometer einzufügen, und den Druck auf die Wände der Röhre ABC direct zu bestimmen, wenn dieselbe nach allen Seiten, aufser nach A, verschlossen war, und das Wasser aus a, wie früher, in dieselbe einströmte. Die Schwankungen der Manometerflüssigkeit waren aber so bedeutend, dafs aus diesen Versuchen nichts zu schliefsen war, — ein Uebelstand, den schon Bernoulli unangenehm empfand, als er auf diese Weise den Druck auf konisch divergirende Ansatzröhren prüfen wollte.

C. Ausflufs aus horizontalen Ansatzröhren.

16.

Führen wir auf diese Grundsätze die Bewegung des Wassers in conisch divergirenden horizontalen Ansatzröhren zurück. Sey $DEFG$, Fig. 12 Taf. I, ein Gefäfs, welches mit Wasser bis DE constant angefüllt erhalten werde; sey es nahe am Boden mit einer verticalen kreisförmigen Oeffnung ab vom Radius gleich r versehen, und stofse an diese ein abgestumpfter divergirender Kegel $aAbB$, dessen gröfsere Oeffnung AB einen Halbmesser $=R=r\sqrt{n}$ habe. Der Scheitelwinkel eines gröfsten Dreiecks in diesem Kegel ASB sey $=2\varphi$.

Wiederum ist ersichtlich, dafs, wenn die in dem Kegel enthaltenen Flüssigkeitstheilchen nicht adhärirten, und doch (etwa dadurch, dafs der ganze Kegel unter Wasser ist) gezwungen wären sie auszufüllen, blofs der horizontale Cylinder von der Basis πr^2 in Bewegung seyn, und die übrigen Theilchen in ihrer Ruhe nicht gestört werden würden. Wegen der Adhäsion jedoch theilt dieser mittlere Cylinder den umgebenden Theilchen seine Be-

Digitized by Google

Bewegung mit, so dafs wir einigermafsen gerechtfertigt sind, folgende Schlüsse zu ziehen:

Es ist zuvörderst klar, dafs ein Theilchen M innerhalb des Kegels Aa, welches zwischen dem Cylinder, der a zur Grundfläche hat, und zwischen der Kegelwand mit einer Kraft h in der Richtung der Axe des Kegels bewegt werden soll, nicht eine Geschwindigkeit $\sqrt{2gh}$ annehmen kann, da ein Theil dieser Kraft durch die Wände verloren geht. Das Theilchen mufs nämlich, wenn es sich bewegen soll, stets von den nachfolgenden Theilchen ersetzt werden, weil sonst ein Zerreifsen der Schichten stattfinden würde, es wird also mit jeder Bewegung von M eine gleiche Bewegung in H stattfinden müssen, wenn sich M in der Richtung HM bewegen soll. Es ist also so gut, als ob das Theilchen unmittelbar mit einer Kraft h gegen den Punkt H der festen Wand Aa drückte. Sey MH das Maafs dieser Kraft, so wird dieselbe sich, da der Druck nicht senkrecht ist, zerlegen in eine Kraft $MP = h \sin MHp = h \sin \varphi$, welche verloren geht, und in eine andere $Hp = h \cos \varphi$, welche das Theilchen in der Richtung der Wand zu bewegen hat. Da aber hier nur die Kraft fraglich ist, mit welcher sich das Theilchen nach der Richtung der Axe bewegt, so ist ersichtlich, dafs von jener abermals nur der $\cos \varphi^{te}$ Theil übrig bleibt; also die Beschleunigung des Theilchens in der Richtung der Axe wäre:

$$h \cos^2 \varphi.$$

Nachdem wir solches vorausgeschickt, betrachten wir eine der Ausflufsöffnung parallele Schicht innerhalb des Kegels, welche y zum Radius habe, und nehmen (im Grunde fälschlich), mit Bernoulli, d'Alembert und fast allen, die über Hydraulik geschrieben, an, dafs diese Schicht sich selbst parallel bewege, und zwar mit einer Geschwindigkeit:

$$v = \sqrt{2gh},$$

welche abhängt von h (gleichviel mittelbar oder unmit-

Digitized by Google

telbar) senkrecht über jedem Theilchen des Querschnitts liegenden Theilchen. Die Ausflufsmasse aus dieser Schicht wird bei dieser Geschwindigkeit sonach für 1″ seyn:

$$m = \pi y^2 \sqrt{2gh},$$

und sonach die lebendige Kraft:

$$\pi y^2 . 2gh.$$

Diese theilt sie der folgenden Schicht mit, welche $y+dy$ zum Halbmesser hat. Es wird also die bewegende Kraft dieser Schicht ausgedrückt seyn durch $2gh\frac{y^2}{(y+dy)^2}$ und die Geschwindigkeit derselben durch:

$$v' = \sqrt{2gh\frac{y^2}{(y+dy)^2}}$$

und die sonach bedingte Ausflufsmasse für die Zeiteinheit:

$$m' = \pi(y+dy)^2 \sqrt{2gh\frac{y^2}{(y+dy)^2}}$$

$$= \pi(y^2+ydy)\sqrt{2gh}.$$

Betrachten wir diese Ausflufsmasse in zwei Theilen, von denen der eine auf denjenigen Theil der letzteren Schicht kommt, welcher y zum Halbmesser hat, und der andere auf den concentrischen Ring von der Breite dy [1]), so fliefst aus πy^2 dieser Fläche eine Masse aus:

$$= \pi(y^2 - ydy)\sqrt{2gh}$$

1) Enthält die erstere x, die letztere z Maafseinheiten, so ist:

$$x + z = \pi(y^2+ydy)\sqrt{2gh}$$

und:

$$x : z = \pi y^2 : 2\pi y dy,$$

sonach:

$$x = \pi(y^2+ydy)\sqrt{2gh} - z = \frac{yz}{2dy}$$

$$z = \pi\sqrt{2gh}\,\frac{2dy(y^2+ydy)}{y+2dy}$$

und mit Vernachlässigung der ∞ kleinen Gröfse zweiter Ordnung:

$$z = 2\pi y dy \sqrt{2gh}$$

$$x = \pi(y^2 - ydy)\sqrt{2gh}$$

w. z. e. w.

Digitized by Google

und der andere Theil:

$$=2\pi y\,dy\sqrt{2gh}$$

kommt auf den Ring $2\pi y\,dy$. Die Kraft, welche die letzteren Theilchen bewegt, zerlegt sich aber nach der in den Vorbemerkungen erörterten Art, so dafs von h nur noch $h\cos^2\varphi$ übrig bleibt, und die wirkliche Ausflufsmenge aus $2\pi y\,dy$ ist:

$$2\pi y\,dy\sqrt{2gh\cos^2\varphi}.$$

Sonach ist die in Folge der vorhergehenden Schicht bedingte und durch den Verlust an lebendiger Kraft modificirte Ausflufsmasse aus dem Schnitt, dessen Halbmesser $(y+dy)$:

$$m'_1=\pi\sqrt{2gh}\,(y^2+y\,dy(2\cos\varphi-1));$$

die Zuflufsmasse aus der vorhergehenden Schicht:

$$\pi y^2\sqrt{2gh}$$

davon abgezogen, giebt die Menge, welche aus dem gröfseren Querschnitt mehr auszufliefsen strebt:

$$=\pi y\,dy(2\cos\varphi-1)\sqrt{2gh}.$$

Dieses Bestreben vertheilt sich auf die ganze Fläche der Schicht. Um daher die Geschwindigkeit zu erhalten, mit welcher diese Masse durch die Schicht zu ersetzen strebt, mufs die vorige Gröfse mit $\pi(y+dy)^2$ dividirt werden; sie ist:

$$\frac{y\,dy(2\cos\varphi-1)}{(y+dy)^2}\sqrt{2gh}=\sqrt{2gh\left\{(2\cos\varphi-1)\frac{dy}{y}\right\}^2}$$

und somit wird die ursprüngliche Druckhöhe der Schicht y, welche wir $=h$ annahmen, in Folge blofs der nächsten Schicht vermehrt um:

$$h(2\cos\varphi-1)^2\frac{dy^2}{y^2}.$$

Das Integral hieraus giebt die Vermehrung durch irgend eine entferntere Schicht:

$$=-h(2\cos\varphi-1)^2\frac{dy}{y}.$$

Setzen wir darinnen die Werthe von y als $f(x)$, wenn

Digitized by Google

wir den Abstand irgend einer Schicht von der Schicht $ab=x$ setzen, und zwar $y-a=x\,tang\,\varphi$ und $dy=dx\,tang\,\varphi$ ein, so wird ersichtlich, wie die nochmalige Integration jenes Werthes von $x=0$ bis $x=al=l$, die Vermehrung der ursprünglichen Druckhöhe giebt für alle Schichten zwischen AB und ab. Dasselbe wird erreicht, wenn wir obigen Werth von $y=ab\equiv r$ bis $y=AB\equiv R$ integriren, und so erhalten wir, wenn wir, analog der Bezeichnung in §. 14., $\frac{R}{r}=\sqrt{n}$ setzen:

$$h'=h(2cos\,\varphi-1)^2\,log\,\frac{r}{R}=h(2cos\,\varphi-1)^2\,log\,\frac{1}{\sqrt{n}}\equiv kh.$$

Wenn also früher die Schicht ab mit einer Geschwindigkeit $\sqrt{2gh}$ ausströmte, so strömt sie jetzt aus mit einer Geschwindigkeit:

$$\sqrt{2g(h+h')}.$$

Es wiederholt sich die ganze Untersuchung, wenn wir statt h den Werth $(h+h')$ substituiren, und die resultirende Gleichung wird geben:

$$h''=(h+h')(2cos\,\varphi-1)^2\,log\,\frac{1}{\sqrt{n}}\equiv k(h+h')=h(k+k^2).$$

So werden wir ganz analog erhalten:

$$h''=(h+h'')(2cos\,\varphi-1)^2\,log\,\frac{1}{\sqrt{n}}\equiv k(h+h'')=h(k+k^2+k^3)$$

u. s. w., und wie, analog §. 14, leicht zu ersehen, ergiebt sich als Gränze der Zunahme:

$$h^{(\infty)}=h(k+k^2+k^3+....) \quad ..... \quad (I)$$

und sonach:

$$h+h^{(\infty)}=h(1+k+k^2+k^3+.....)=h\frac{1}{1-k}.$$

Substituiren wir den Werth von k, so erhalten wir als Gränzwerth der Kraft, mit welcher das Wasser aus der Oeffnung ab getrieben wird, und welcher nahezu in kurzer Zeit erreicht wird:

Digitized by Google

$$h+h^{(\infty)}=h\frac{1}{1-(2\cos\varphi-1)^2\log\frac{1}{\sqrt{n}}}$$

$$=h\frac{1}{1+(2\cos\varphi-1)^2\log\sqrt{n}} \quad \text{(II)}$$

Zusätze.

17.

Aenderung der Formel wegen der Contraction. Wir betrachteten hier die Geschwindigkeit in der Ausflufsöffnung als abhängig von der Druckhöhe h. Wie wir aber in §§. 2 und 3 sahen, ist die Ausflufsgeschwindigkeit in der Oeffnung geringer, als sie seyn sollte, wenn alle Theilchen in derselben durch alle h senkrecht darüber liegende bewegt würden: also mufs für h die Druckhöhe für die mittlere Geschwindigkeit der ersten Schicht genommen werden. Oder aber können wir uns den Vorgang so vorstellen, dafs der Strahl sich eben so zusammenzöge, als wenn er in freie Luft ausströmte, in dem Querschnitt der gröfsten Zusammenziehung $\alpha\beta$, Fig. 13 Taf. I, eine Geschwindigkeit habe, welche abhängig ist von der Niveauhöhe h über dem Mittelpunkt der Oeffnung ab, und von da aus sich wieder ausbreitete bis zur äufsern Oeffnung des Ansatzrohres AB, indem der bewegte Wassertheil dann einen abgestumpften Kegel $AB\alpha\beta$ bildete, dessen Basis die äufsere Mündung des Ansatzrohres AB, und dessen kleinster Querschnitt $\alpha\beta$ der des zusammengezogenen Strahles ist.

Es wäre sonach, wenn wir mit c den Contractionscoëfficienten bezeichnen, und mit e die Entfernung $d\delta$ des kleinsten Querschnitts von der Oeffnung, wenn wir $ad=r$ und $AD=R$ setzen:

$$a\delta=r\sqrt{c}$$

$$\delta D=l-e$$

$$\cos\varphi=\frac{1}{\sqrt{1+\frac{(R-r)^2}{(l-e)^2}}}=\frac{l-e}{\sqrt{(l-e)^2+(R-r)^2}},$$

Digitized by Google

sonach ist die Ausflufsmasse in 1 Secunde in Folge Gleichung II des vorigen §.:

$$M = c.\pi r^2 \sqrt{2g(h+h^{(\infty)})}$$

$$= c.\pi r^2 \sqrt{2gh - \frac{(l-e)^2+(R-r\sqrt{c})^2}{(l-e)^2+(R-r\sqrt{c})^2+[2(l-e)-\sqrt{(l-e)^2+(R-r\sqrt{c})^2}]^2 \log \frac{R}{r\sqrt{c}}}} \quad (I)$$

Für diese der vorigen gleich richtige als falsche Anschauung sprechen Versuche von Venturi, welche zur folgenden Kategorie gehören. — Versuche für konisch divergirende Ansatzröhren, deren Axen horizontal liegen, sind mir nicht bekannt geworden. Die von Cit. Venturi gehören nur scheinbar hierher.

18.

Cylindrische Ansätze. Es hat Venturi experimentell dargethan, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers aus Ansatzröhren von der Form der Fig. 14, 15, 16 Taf. I bei gleicher Druckhöhe nahezu gleiche Massen in gleicher Zeit liefern. Die Fig. 14 entsprechende Ansatzröhre ist ein Cylinder von 54 Par. Lin. Länge und 18‴ Durchmesser. Ein anderer Cylinder, Fig. 15, von gleicher Länge und gleichem Durchmesser hatte an der Einmündung ab eine Verengerung in der Form des zusammengezogenen Strahles: es war $Al = 11‴$, $CE = 10‴$, $GM = 37‴$ (also aA nahe so lang als die entsprechende Linie in Fig. 14) und $\alpha\beta = 14‴,5$. Die Fig. 16 entspricht einer Ansatzröhre, deren einer Theil $ab\alpha\beta$ die Form des zusammengezogenen Strahles hatte, und zwar $a\alpha = 11‴$ $ab = AB = 18‴$, $\alpha\beta = 15‴,5$ und deren anderer Theil $\alpha\beta AB$ sich konisch erweiterte, bis er in einer Länge $\alpha A = 49‴$ wiederum die Weite der ursprünglichen Oeffnung hatte. — Ferner fand Venturi, dafs ein Druck von aufsen nach innen (oder besser »ein negativer Druck von innen nach aufsen«) auf die Wände des Ansatzrohres in der Nähe des zusammengezogenen Strahles statt hatte, denn in einem daselbst angebrachten Manometer

Digitized by Google

stieg für den Fall 12, das Wasser um 24 Zoll, bei einer Druckhöhe von 32″,5. Dieser Versuch deutet darauf hin, dafs in der Nähe des zusammengezogenen Strahles das dort befindliche Wasser in ungleich geringerer Bewegung ist als im übrigen Theile der Ansatzröhre.

Und so wäre ich von der Seite des Versuches her gerechtfertigt, wenn ich die Kategorie der cylindrischen Ansatzröhren unter die der konisch divergirenden bringe. Es wird nämlich bei cylindrischen Ansätzen der Vorgang in der Natur nahezu derselbe seyn, als wenn sich der aus ab ausfliefsende Strahl zusammenzöge, wie beim Ausflufs in die freie Luft, und sich von dort wiederum ausbreitete. Der kleinste Querschnitt des abgestumpften Kegels, $\alpha\beta$, wird dann aus dem Querschnitt der Oeffnung und der bekannten Zusammenziehung gegeben seyn, eben so die Entfernung $a\alpha$; der Scheitelwinkel des Kegels (φ) wird sich aus dem Durchmesser der Oeffnung AB, dem der Einschnürung $\alpha\beta$ und der Länge αA finden lassen, und so sind die Elemente zur Berechnung der Ausflufsmenge gegeben. Sie ergiebt sich eben so aus Gleichung I §. 17, wenn wir darinnen $R=r$ setzen. Wir erhalten so:

$$M'=c\pi r^2\sqrt{2gh\frac{(l-e)^2+r^2(1-\sqrt{c})^2}{(l-e)^2+r^2(1-\sqrt{c})^2-[2(l-e)-\sqrt{(l-e)^2+(h-r\sqrt{c})^2}]^2/g\sqrt{c}}} \quad \text{(II)}$$

Setzen wir in der vorigen Formel $\sqrt{c}=1$, d. h. ändern wir die Ansatzröhre so, dafs sie die Gestalt $a\alpha g h\beta b$, Fig. 14 Taf. I, bekommt, wo $a\alpha\beta b$ ein Ansatz in Form des zusammengezogenen Strahles ist, und an diesem ein Cylinder vom Radius des engsten Querschnittes $\alpha\beta g h$, so erhalten wir (eben so wie wenn der letztere Theil des Ansatzes fehlte — versteht sich, abgesehen von der durch diesen vermehrte Adhäsion):

$$M''=\pi r^2\sqrt{2gh} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(III)}$$

Es ist also, wie leicht vorher zu sehen war, unter die-

Digitized by Google

sen Umständen die Ausflufsmasse aus $\alpha\beta$ gleich der, welche nach der torricellischen Formel erfolgen müfste. Bestätigungen sind die Versuche von Venturi [1]) und Eytelwein [2]) —

19.

Gränzwerth von φ. In dem Vorigen, d. h. für $R = r\sqrt{c}$, haben wir auch zugleich einen Gränzwerth für die Form der Ansatzröhren, so weit sie zu unseren jetzigen Betrachtungen gehören. Wird $R < r\sqrt{c}$, so wird in Gleichung I §. 17 der dritte Theil des Divisors unter dem Wurzelzeichen negativ und gröfser als die Summe der beiden ersten Theile, mithin die Wurzelgröfse imaginär. Dieser Fall — also der Fall der konisch convergirenden Ansatzröhren, deren engster Querschnitt kleiner ist als der Querschnitt des zusammengezogenen Strahles — ist nicht unter den hier betrachteten (capillar wirkenden) Ansatzröhren inbegriffen, sondern mufs als derartige Wand betrachtet werden, welche direct auf die Bewegungslinie der einzelnen Flüssigkeitstheilchen Einflufs hat. Vergl. §. 7.

Ein Minimum wird unsere Formel erreichen für $\cos\varphi = \frac{1}{2}$, also $\varphi = 60^0$. Es ist dann wiederum

$$M = c\,x\,r^2\sqrt{2gh}.$$

Bei noch bedeutenderer Vergröfserung von φ wird die Ausflufsgeschwindigkeit wieder gröfser werden, weil

$$\log\sqrt{n} = \log\frac{R}{r}$$

eben so wie $(2\cos\varphi - 1)^2$ wiederum wachsen. Jedoch ist leicht einzusehen, dafs hier der Parallelismus der Schichten keine Gültigkeit mehr hat, wenn überhaupt diese Hypothese statthaft ist.

Die gewöhnlichen Versuche werden so angestellt,

1) *Communication laterale etc. Propos. II p.* 4.

2) Handbuch der Mechanik fester Körper und der Hydraulik; von Eytelwein. Berlin 1801. 8. S. 107.

Digitized by Google

dafs das aus der Oeffnung AB ausfliefsende Wasser sich in freie Luft ergiefst. Dabei erreicht man schon bei sehr geringer Ausbreitung des Kegels in sofern eine Gränze, als das Wasser den Wänden der Röhre nicht mehr folgt. Wird jedoch der Versuch unter Wasser angestellt, so dafs der Kegel immer angefüllt bleiben mufs, so wird unsere Formel noch bei weit gröfserer Ausbreitung des Kegels annähernde Gültigkeit haben. (Vergl. weiter unten §. 25.)

Für Röhren von Weifsblech und für Ausfluís in freie Luft haben Venturi's Versuche gezeigt, dafs ein Kegel, dessen Scheitelwinkel $2\varphi = 3°$ die gröfste Ausfluísmenge gebe, dafs diese mit Verminderung und Vermehrung von 2φ geringer werde, im letzteren Falle bei $2\varphi = 16°$ am geringsten sey, und über diese Gränze hinaus das Wasser den Wänden der Röhre nicht mehr folge.

20.

Gründe der Gestaltänderung des Strahles durch Ansätze. Man fragt mit Recht, warum der Strahl eine andere Gestalt annimmt, wenn die Oeffnung mit einer Ansatzröhre versehen ist, als wenn dieses nicht der Fall ist. Der Grund davon ist in der Capillarattraction der Wände gegen die Flüssigkeit zu suchen und entfernter im Luftdruck. Die Flüssigkeitsfäden nämlich, welche nahe der Wand ausfliefsen, haben, wie wir in §. 2 sahen, eine von 0 wenig verschiedene Geschwindigkeit. Diese werden also aus dem dreifachen Grunde der gröfseren Nähe, der geringeren Geschwindigkeit und der gröfseren Anziehung der Substanz des Rohrs gegen die Flüssigkeit, als der einzelnen Flüssigkeitstheilchen unter einander [1]) von den Wänden capillar afficirt; diese wirken wiederum auf die entfernteren u. s. w., so dafs der Strahl in Wahrheit

1) Gewöhnlich bedient man sich metallener und gläserner Ansatzröhren, und es ist bekannt, dafs diese Substanzen die Wassertheilchen stärker anziehen als die Theilchen selbst andere gleichartige.

Digitized by Google

ausgebreitet bleibt, und im Verlauf durch die Ansatzröhre die verschiedene Geschwindigkeit der Fäden zu einer mittleren austauscht. — Wird aber die Geschwindigkeit bedeutender, so werden die der Wand zunächst liegenden Theilchen (deren Geschwindigkeit doch immer fast $=0$ ist) von den der Wand entfernteren in so weit bedeutender angezogen, da in gleicher Zeit sie von mehr (obschon weniger als die feste Wand anziehenden) Wassermolecülen berührt werden, als bei geringerer Geschwindigkeit [1]). Und so kann die Geschwindigkeit so weit durch Vermehrung der Druckhöhe gesteigert werden, dafs ein und dasselbe Ansatzrohr nicht mehr von der ausfliefsenden Wassermasse erfüllt wird, sondern der Strahl sich zusammenzieht, ganz wie wenn der Ansatz fehlte. Daher kommt die bekannte Erfahrung, dafs wenn der Strahl den Wänden der Röhre folgen soll, dieselbe verlängert werden mufs, wenn die Druckhöhe sich vermehrt [2]). Da die Anziehung der festen Substanz der Wand gegen die Wassertheilchen im Allgemeinen bedeutender ist, als die der Theilchen unter einander, so wird die Wirkung derselben, den Strahl auszubreiten, um desto bedeutender seyn, je weniger todtes Wasser zwischen ihr und dem bewegten Wasser liegt. Da nun die Ausflufsvermehrung

1) Hachette in den citirten Aufsätzen.

2) Um vielleicht verständlicher zu werden, sey Folgendes hinzugefügt: Sey c, Fig. 17 und 18 Taf. I, ein in der Nähe einer festen Wand ab ruhendes, von dieser capillar afficirtes Theilchen. Sey de das Maafs der Geschwindigkeit der nach der andern Seite von c auf dieses ebenfalls capillar, aber schwächer als die Wand einwirkenden gleichartigen Theilchen; oder, was dasselbe ist, sey de die Anzahl der in der Zeiteinheit bei c vorbeikommenden Theilchen, so wird $cd \times de$ der Ausdruck der Kraft seyn, mit welcher die bewegten Theilchen auf das ruhende einwirken, während die Kraft, mit welcher die Wand das Theilchen afficirt, nur durch eine lineare Function ausgedrückt werden kann. Es ist leicht einzusehen, wie die erstere die letztere Kraft überwiegen kann, wenn, wie in Fig. 18 $c'd'$ wächst, die Geschwindigkeit gröfser wird.

Digitized by Google

von der gröfseren Ausbreitung des Strahles abhängt, wird die Ausflufsmenge in einem Ansatzrohre von der Form von Fig. 15 Taf. I etwas bedeutender seyn, wie in Fig. 14, wo die Wassermasse $A\alpha E$ u. s. w. fast unbewegt bleibt.

Ist endlich die Anziehung der Flüssigkeitstheilchen unter einander gröfser, als die Anziehung derselben gegen die Wände des Rohres, so wird der Strahl sich in der Röhre gar nicht verbreiten, sondern ausfliefsen, wie aus dünner Wand. Versuche dafür mit reinem und zinnhaltigem Quecksilber und eisernem Ansatzrohre finden sich in den oben citirten Aufsätzen von Hachette. — Eben so folgt das Wasser ungleich schwieriger den Wänden des Rohres, wenn man dieselben mit einer Fettigkeit dünn bestreicht. Und umgekehrt wird es ungleich leichter folgen, wenn man die Wände vor dem Versuch sorgfältig mit Wasser und irgend einem Putzpulver reinigt.

Die Molecularwirkung der Luft wird nur verzögernd auf den Strahl einwirken können, aber keinen Einfluſs auf dessen Ausbreitung haben. Und zwar wird sie ihn in sofern verzögern, als sie an ihm adhärirt und durch einen Theil seiner Kraft sich ähnlich bewegen läfst, wie das Wasser, wenn der Strahl unter Wasser ausfliefst. Doch ist derartiger Kraftverlust unbedeutend genug, um vernachlässigt werden zu können.

Anders aber wirkt die Luft durch ihren Druck auf die Oeffnung sowohl, wie auf die Oberfläche der Flüssigkeit unter Bedingungen beschleunigend. Es wird nämlich durch denselben das Wasser mit einer Kraft von beiläufig 32 Fufs Wasserdruck gegen die Wände gepreſst, und somit im vorliegenden Fall die Molecularattraction derselben ungleich vermehrt. Hieraus wird folgender Versuch von Venturi [1]) klar: Ein cylindrisches Gefäfs von 4″,5 (Pariser) Durchmesser hatte an der verticalen Wand, nahe der Basis, eine kreisförmige Oeffnung von 4‴,5 Durchmesser. Das Niveau war 8″,3

1) *Communic. laterale etc. Propos. III p.* 9.

Digitized by Google

über der Mitte derselben. Das Niveau sank, wenn man das Wasser ausfliefsen liefs, in dem Gefäfse in 27,5 Secunden um 7 Zoll. Anfügung einer cylindrischen Ausflufsröhre von 11 Lin. Länge bewirkte, dafs in 21 Sec. das Niveau um eine gleiche Gröfse sank. Wurde die Operation aber unter einer Luftpumpe bei einem Quecksilberdruck von 10‴ vorgenommen, so sank das Niveau in 27,5 Sec. um eine gleiche Gröfse, gleichviel, ob die Röhre angefügt war oder nicht. — Aehnliche Versuche sind von Matthieu Young und Hachette angestellt worden. Beide fanden, dafs die Ausflufsmenge sich verminderte, wenn der Druck der Luft sich verminderte, dafs also bei einem gewissen Luftdruck der Strahl nur theilweise den Wänden der Röhre folgte. Doch möchte bei diesen Versuchen wohl eine ungleiche Reinheit der Wände des Ansatzes eine grofse Rolle gespielt haben, weshalb ich daraus gezogene Schlüsse nicht discutire.

D'Alembert [1]) hat zuerst den Druck der Luft als Ursache vermehrter Ausflufsmenge erkannt.

Hierher gehört ferner noch die Erfahrung, dafs der Strahl ungleich leichter sich von den Wänden des Ansatzrohres losreifst, wenn die Röhre sich in das Innere des Gefäfses fortsetzt und daselbst in eine scharfe Kante endet. Borda konnte nämlich auf diese Weise den Strahl sich noch von den Wänden losreifsen lassen, wenn das Ansatzrohr mehr als fünf Mal länger war, als sein Durchmesser betrug, während bei gewöhnlichen Ansatzcylindern die Länge nur zwei bis drei Mal gröfser seyn darf, wenn diese Bedingungen erfüllt werden sollen. Die Erklärung liegt nach §. 7 auf der Hand. Wir zeigten nämlich daselbst, dafs die Ausflufsmasse unter diesen Bedingungen geringer würde, als beim Ausfluls aus einer Oeffnung in horizontalem Boden, weil die Geschwindigkeit der einzelnen Fäden, von dem Centralfaden aus ge-

1) *Traité des fluides art.* 149.

Digitized by Google

rechnet, ungleich schneller abnehmen mufs als im letzteren Falle. Die Bedingungen für die Contraction werden also ungleich günstiger seyn, während die Gründe für die Ausbreitung dieselben bleiben.

D. Ausflufs aus verticalen Ansatzröhren.

21.

Wiederum ändern sich die Betrachtungen, wenn das Ansatzrohr, anstatt, wie bis jetzt, horizontal zu seyn, gegen den Horizont geneigt ist; und unter diesen Fällen wollen wir im Nächsten denjenigen betrachten, wo das Rohr vertical an horizontaler Ausflufsöffnung im horizontalen Boden angebracht ist. Sei zu dem Ende $DEFG$, Fig. 19 Taf. I, ein Gefäfs, welches bis DE mit Wasser angefüllt ist. Sey diese Wasserhöhe über dem horizontalen Boden des Gefäfses, und zwar $EF=h$. Sey ferner $ab=2r$ gleich dem Durchmesser der kreisförmigen Oeffnung, an welcher ein gleichseitiger divergirender Kegel $ABab$, dessen Axe SD vertical angebracht ist. Der Scheitelwinkel dieses Kegels ASB sey $=2\varphi$, der Radius AD der unteren Oeffnung $=R$, und die Länge desselben, von ab bis AB, $=l$.

Nehmen wir nun an, dafs die Flüssigkeitstheilchen keine Adhäsion hätten, und dennoch gezwungen wären [1]) den Kegel auszufüllen, so wird sich in dem Kegel nicht allein derjenige cylindrische Flüssigkeitsstrahl $aba'b'$ von der Basis πr^2 bewegen, welcher direct aus der oberen Oeffnung hervorgeht, sondern es wird sich auch jeder Flüssigkeitsfaden mn, welcher in dem Kegelmantel $aa'Abb'B$ liegt, wegen seiner Schwere zu bewegen suchen [2]). Enthält ein solcher Faden $(l-x)$ gleichartige Theilchen

. . . . . .

1) Etwa durch Verdecken von AB mit einer Wasserschicht.

2) Aehnlich, wie wenn eine schwere Linie mn ohne Reibung an der unteren Seite der schiefen Ebene Aa sich durch die Schwere allein bewegen soll.

Digitized by Google

über einander (wenn wir OD als Axe der L und Oa als Axe der Y annehmen), so ist $(l-x)$ das Maafs der beschleunigenden Kraft derselben. Diese wird sich, da ihr in m die schiefe Wand aA unter einem Winkel $=\varphi$ entgegensteht, zerlegen in einen Theil (np), welcher senkrecht gegen die Wand drückt und durch diese zerstört wird, und in einen andern $(pm)=(l-x)\cos\varphi$, welcher in der Richtung der Wand wirkt. Der letztere wird sich abermals zerlegen in einen Theil (mq), welcher den Faden horizontal bewegt, und einen andern $(pq)=pm\cos\varphi=(l-x)\cos^2\varphi$, zufolge dessen der Faden nach der Richtung der Schwere sich zu bewegen strebt. Was für diesen einen Faden gilt, gilt für alle, welche in dieser Weise durch die Kegelwand begränzt werden. Die beschleunigende Kraft einer solchen hohlcylindrischen Fadenreihe, welche $2\pi y\,dy$ zur Basis, $l-x$ zur Höhe hat, und deren Axe die Axe des Kegels ist, wird demnach ausgedrückt seyn durch:

$$2\pi y\,dy.(l-x)\cos^2\varphi \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

und da $y-r=x\,tang\,\varphi$ und $dy=tang\,\varphi.dx$ ist, geht dieser Werth über in:

$$2\pi(x\,dx\,tang\,\varphi+r).tang\,\varphi.dx.(l-x)\cos^2\varphi.$$

Dieses von $x=0$ bis $x=l$ integrirt giebt die lebendige Kraft, mit welcher sich alle diese in dem Kegelmantel $aa'Abb'B$ enthaltenen Theilchen zu ersetzen streben:

$$=2\pi\cos^2\varphi\,tang\,\varphi\int_0^l(lx.tg\,\varphi+rl-x^2\,tg\,\varphi-rx)\,dx$$

$$=\pi\cos^2\varphi.tg\,\varphi.l\frac{3rl+tg\,\varphi\,l^2}{3},$$

und wegen $tg\,\varphi.l=R-r$:

$$=\pi\cos^2\varphi.l.\frac{3r(R-r)+(R-r)^2}{3} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Dieses ist die gesammte beschleunigende Kraft, mit welcher die in dem Kegelmantel enthaltene Masse alle in der oberen Oeffnung πr^2 liegende Theilchen zu bewegen strebt. Die Kraft, mit welcher eins dieser Theil-

Digitized by Google

chen bewegt wird, erhalten wir sonach, wenn wir die Gröfse (2) mit πr^2 dividiren. Nennen wir diese l_1, so ist:

$$l_1 = l.\cos^2\varphi \frac{(R-r)(R+2r)}{3r^2}.$$

Aufserdem wirken die l senkrecht unter jedem, in dem Querschnitt πr^2 liegenden, Theilchen auf dieses beschleunigend, eben so wie die h senkrecht darüber liegenden, so dafs wir für das Maafs derjenigen Kraft, welche jedes Theilchen in πr^2 bewegt, eine Gröfse h_1 erhalten als:

$$h_1 = h + l + l_1 \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

Hierzu kommt noch diejenige Druckhöhevermehrung, welche die der oberen Mündung entfernteren Schichten auf die ihr näheren, wegen der Mehrbewegung bewirken, und welche sich ganz wie in vorigem §. verhalten wird. Sey nämlich die Druckhöhe für irgend eine horizontale Schicht im Kegel $ABab$:

$$= h_1,$$

so ist die entsprechende Geschwindigkeit derselben:

$$v = \sqrt{2gh_1}$$

und die Ausflufsmasse für die Zeiteinheit:

$$m = \pi y^2 \sqrt{2gh_1} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

Ihre lebendige Kraft $\pi y^2 h_1$ theilt sie der nächsten Schicht $\pi(y+dy)^2$ mit, so dafs die bewegende Kraft für jedes Theilchen derselben seyn wird:

$$= \frac{y^2 h_1}{(y+dy)^2}$$

die entsprechende Geschwindigkeit:

$$v' = \sqrt{2g \frac{y^2}{(y+dy)^2} h_1};$$

und sonach die erstrebte Ausflufsmenge für die Zeiteinheit:

$$m' = \pi(y+dy)^2 \sqrt{2y \frac{y^2}{(y+dy)^2} h_1} = \pi(y^2+ydy)\sqrt{2gh_1}.$$

Digitized by Google

Betrachten wir diese Ausflufsmenge je nach den beiden Theilen dieses Querschnittes: πy^2 und $2\pi y\,dy$, so kommt auf den ersteren eine Masse:

$$\pi(y^2 - y\,dy)\sqrt{2gh_1} \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

und auf den zweiten eine Masse (vergl. §. 16 zu Anfang):

$$2\pi y\,dy\sqrt{2gh_1\cos^2\varphi} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

wo h_1 noch mit $\cos^2\varphi$ multiplicirt ist, wegen der Hemmung, welche die Kegelwand bewirkt. Von der Summe dieser respectiv so geänderten Theile wird aber nur der Theil unter No. 5 aus dem Querschnitt πy^2 ersetzt, folglich findet in diesem Querschnitt $\pi(y+dy)^2$ ein Mehrabflufsbestreben statt:

$$= \pi y\,dy(2\cos\varphi - 1)\sqrt{2gh_1};$$

die Geschwindigkeit, mit welcher sich diese Masse zu ersetzen strebt, erhalten wir durch Division dieser Gröfse mit dem Querschnitt πy^2, und zwar:

$$= \frac{dy}{y}(2\cos\varphi - 1)\sqrt{2gh_1},$$

und somit ist die Kraft, mit welcher sie auf jedes Theilchen in πy^2 wirkt:

$$= \frac{dy^2}{y^2}(2\cos\varphi - 1)^2 . h_1.$$

Diese Gröfse zwei Mal integrirt, und zwar von $y = r$ bis $y = R$, giebt die Vermehrung der Kraft, mit welcher die Theilchen im ersten Querschnitt des Kegels πr^2 bewegt werden:

$$h' = h_1(2\cos\varphi - 1)^2 \log\frac{r}{R} \equiv h_1 k;$$

dieser Werth, zu h addirt und alle diese Schlüsse wiederholt, giebt für den nächsten Zeittheil eine Vermehrung:

$$h'' = (h_1 + h')k \equiv h_1(k + k^2).$$

So erhalten wir durch abermalige Wiederholung dieser Schlüsse für den dritten Zeittheil:

$$h''' = (h_1 + h'')k \equiv h_1(k + k^2 + k^3)$$

u.

Digitized by Google

u. s. f., bis nach unendlich langem Spiel dieser Kräfte eine Druckhöhevermehrung eingetreten ist:

$$h^{(\infty)} = h_1 (k + k^2 + k^3 + \ldots . k^\infty),$$

welche jedoch in endlicher, und zwar kurzer Zeit nahezu erreicht wird. Diese zu der ursprünglichen Druckhöhe addirt, giebt die Druckhöhe für die Ausflufsgeschwindigkeit aus πr^2, ähnlich wie in §. 16:

$$h_1 + h^{(\infty)} = h_1 \frac{1}{1-k} = h_1 \frac{1}{1-(2\cos\varphi - 1)^2 \log\frac{r}{R}} \quad (I)$$

darinnen die Werthe von h_1 und l_1 aus Gleichung 3 und 4 eingesetzt, giebt die Kraft, von welcher die Geschwindigkeit im Querschnitt πr^2 abhängt; und sonach ist diese Geschwindigkeit:

$$V = \sqrt{2g\left\{h + l\left[1 + \cos^2\varphi \frac{(R-r)(R+2r)}{3r^2}\right]\right\} \frac{1}{1-(2\cos\varphi - 1)^2 \log\frac{r}{R}}} \quad (II)$$

Zusätze.

22.

Recapitulation. Wir unterscheiden zwei Ursachen der Geschwindigkeit: 1) Masse der bewegenden Flüssigkeit, und 2) Vermehrung der Bewegung durch Vergröfserung der aufeinanderfolgenden Querschnitte. — Die Masse der bewegenden Flüssigkeit wirkt nur dann nach allen Seiten gleichmäfsig bewegend, wenn sie in Ruhe ist; ist sie jedoch in Bewegung, so wirkt sie vorzugsweise in der Richtung dieser Bewegung abermals auf andere Massentheilchen bewegend. Steht in schiefer Richtung ein festes Hinderniſs dieser Bewegung entgegen, so zerlegt sich die Kraft nach den gewöhnlichen Gesetzen. —

Den Begriff einer derartigen Mittheilung der Bewegung und den Begriff einer Mittheilung durch Adhäsion umfafste Venturi mit dem gemeinschaftlichen Namen: *Communication laterale*, ohne jedoch diese Definition zu geben.

Digitized by Google

Bernoulli hat diese Kraftzerlegung nicht berücksichtigt, sondern die Wirkung der bewegten Wassertheilchen ganz so betrachtet, wie die der ruhenden, daher seine Rechnung eine Ausflufsmasse ergab, welche gleich dem Product aus dem gröfsten Querschnitt des Ansatzkegels und der Geschwindigkeit, die abhängig ist von der Niveauhöhe über jenem Querschnitt. Nach unserer Bezeichnung wäre die Formel:

$$M = \pi R^2 \sqrt{2g(h+l)}$$ [1])

Anmerkung. Bernoulli betrachtet hierher gehörige Erscheinungen in seiner *Hydrodynamica*, *Sect. XII*, und benennt die Theorie derselben: *Hydraulicostatica*. Seine Ansichten bewähren sich aber nur dann, wenn die Flüssigkeit als Masse wirkt, und nicht die Betrachtung der einzelnen Fäden erforderlich ist.

Im übrigen verweise ich auf das in §§. 17, 19 und 20 Gesagte.

23.

Weitere Ausführung. Wie in §. 18 ist auch hier noch hinzuzufügen, dafs sich das Wasser beim Ausflufs aus der Oeffnung πr^2 zusammenzieht, oder vielmehr mit einer mittleren Geschwindigkeit ausfliefst, die von einer geringeren Kraft abhängt, als diejenige ist, welche der Niveauhöhe h entspricht. Es mufs also die Ausflufsmenge so betrachtet werden, dafs man für r den Halbmesser des zusammengezogenen Strahles einsetzt, von l die Entfernung e der gröfsten Einschnürung des Strahles von der oberen Oeffnung abzieht, und aus diesen Gröfsen $\cos \varphi$ berechnet. Nennen wir c das Verhältnifs des kleinsten Querschnittes des Strahles zur Oeffnung, so

1) Vergl. *Hydrodynamica, Sect. III* §. 23 und 24, so wie *Sect. XII* §. 12. Er fügt hinzu: „*Caeterum experientia docet, multum abesse quominus aquae per tubos a vase, cui implantati sunt, divergentes, tota sua velocitate, quamsi theoriae obtinere deberent, effluant*" etc.

Digitized by Google

erhielten wir auf diese Weise für die Ausflufsmenge zufolge der Gleichung II §. 21:

$$M_1 = c\pi r^2 \sqrt{\left\{2g\left[h+(t-e)\left(1+\frac{(t-e)^2(R-r\sqrt{c})(R+r\sqrt{c})}{[(t-e)^2+(R-r\sqrt{c})^2]3r^2c}\right)\right]\right.}$$
$$\left.\times\left[\frac{(t-e)^2+(R-r\sqrt{c})^2}{(t-e)^2+(R-r\sqrt{c})^2-\left\{2(t-e)-\sqrt{(t-e)^2+(R-r\sqrt{c})^2}\right\}^2 lg\frac{r\sqrt{c}}{R}}\right]\right\} \quad \text{(III)}$$

21.

Verticale cylindrische Ansatzröhren. Setzen wir in dieser Formel $R=r$, so erhalten wir die Ausflufsmenge für verticale cylindrische Ansatzröhren:

$$M_2 = c\pi r^2 \sqrt{\left\{2g\left[h+(t-e)\left(1+\frac{(t-e)^2r^2(1-\sqrt{c})(1+\sqrt{c})}{[(t-e)^2+r^2(1-\sqrt{c})^2]3r^2c}\right)\right]\right.}$$
$$\left.\times\left[\frac{(t-e)^2r^2(1-\sqrt{c})}{(t-e)^2+r^2(1-\sqrt{c})^2-\left\{2(t-e)-\sqrt{(t-e)^2+r^2(1-\sqrt{c})^2}\right\}^2 lg\sqrt{c}}\right]\right\} \quad \text{(IV)}$$

Setzen wir hierinnen $\sqrt{c}=1$, so ergiebt sich die Ausflufsmenge aus verticalen cylindrischen Ansatzröhren, welche sich bei der Einmündung in Form des zusammengezogenen Strahles erweitern:

$$M_3 = \pi r^2 \sqrt{2g(h+t-e)},$$

wie leicht vorauszusehen war.

25.

Versuche. Ausströmungsversuche aus Gefäfsen, an deren horizontale Mündung verticale Ansatzröhren angefügt sind, finden sich u. a. bei Bernoulli, Venturi, Hachette u. s. w. in den angeführten Werken.

Es ist leicht einzusehen, dafs dasselbe, was eine konisch divergirende Röhre thut, auch durch Verästelung *einer* ursprünglichen Ausflufsröhre, und zwar, wegen der vermehrten Adhäsion, in noch gröfserem Maafsstabe geschehen mufs. Bei Röhrenleitungen ist dieser Gegenstand von der höchsten Wichtigkeit, und, so weit meine Kenntnifs reicht, noch nicht genugsam in Betracht gezogen. Um ein Beispiel aufzuführen, fanden die Vorgän-

Digitized by Google

ger des Jul. Frontinus einen Zufluſs zu den Röhrenleitungen Roms von 12755 Quinarien, während Frontinus, nachdem in der Zeit die ursprüngliche Ableitungsröhre mehr und mehr verzweigt worden war, durch directe Messung einen Zufluſs von 24413 Quinarien fand. Diese Abweichungen finden sich durch vorstehende Discussionen erklärlich, und brauchen nicht allein auf Sorglosigkeit bei den Messungen geschoben zu werden, wie Brandes in Gehler's physik. Wörterbuch, neue Ausg. Bd. V S. 530, thut.

Venturi hob zuerst die hydraulische Wichtigkeit des konisch divergirenden Ansatzrohres hervor, weshalb es nach ihm allgemein das *venturische* genannt wird. Doch war schon den Alten diese Eigenschaft bekannt. So erzählt Frontinus, es wäre in Rom Gesetz gewesen, daſs, wer sich das Recht erkauft habe, aus den öffentlichen Aquaducten Wasser zu beziehen, seine Ableitungsröhren innerhalb 50 Fuſs nicht habe von weiterem Kaliber ausführen lassen dürfen, als das der erkauften Oeffnung war.

Bei diesen Untersuchungen habe ich den Druck des umgebenden Medium nicht berücksichtigt, da er im Allgemeinen, wenigstens bei Versuchen in der atmosphärischen Luft, gleich stark auf das Niveau und auf die Oeffnung wirkt, sich also compensirt. Die gröſste Genauigkeit würde verlangen, die Differenz des Barometerdrucks an der Oeffnung und an der Oberfläche zur Druckhöhe zu addiren.

Digitized by Google

III. *Ueber die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen, und über die Zusammensetzung der daraus hervorgehenden Producte; vom Dr. Koene.*

Professor an der Universität zu Brüssel.

Das Vorkommen des Schwefels im freien Zustande, der Gebrauch, den man von ihm unter verschiedenen Umständen zu machen gewufst hat, und die Leichtigkeit, mit welcher er sich an der Luft entzündet, sind Eigenthümlichkeiten, die uns erlauben in das höchste Alterthum hinaufzusteigen, um zum Zeitpunkt der Entdeckung der schwefligen Säure zu gelangen. Nichts destoweniger ist das Studium dieser merkwürdigen Verbindung von den alten Chemikern vernachlässigt worden; denn vor Stahl kannte man sie nur ihrem Daseyn nach, und selbst dieser Gelehrte hat uns nur einige Beobachtungen über die Verbindung derselben mit Kali hinterlassen, eine Verbindung, die bis zur Zeit der antiphlogistischen Chemie den Namen Stahl's *schwefliges Salz* führt.

Berthollet war der Erste, welcher die schweflige Säure, sowohl rücksichtlich ihrer Bildung als in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersuchte. Dieser gelehrte Chemiker beschrieb in einer 1789 veröffentlichten Abhandlung die merkwürdigsten Eigenschaften, welche beim damaligen Zustande der Wissenschaft an dieser Säure zu ermitteln waren. Besonders hatte die Wirkung, welche Zink und Eisen auf eine wäfsrige Lösung dieser Verbindung ausüben, seine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. »Das Zink, sagt Berthollet, giebt zu einer Wasserstoff-Entwicklung Anlafs; allein das Eisen löst sich ohne Gasentwicklung. Beide Lösungen setzen, wenn sie concentrirt sind, weifse

Digitized by Google

Salze ab, welche schweflige Säure entweichen lassen, wenn man sie mit Schwefelsäure übergiefst. Die Wirkung derselben Säure auf die Eisenlösung veranlafst aufser der Entwicklung von schwefliger Säure, zugleich eine Ausscheidung von Schwefel. Aus der Zinklösung dagegen schlägt sich unter denselben Umständen kein Schwefel nieder. Diese Eigenschaften entspringen daraus, dafs das Eisen sich auf Kosten des Sauerstoffs der schwefligen Säure oxydirt, während die Oxydation des Zinks durch Verbindung dieses Metalles mit dem Sauerstoff des Wassers erfolgt, was übrigens auch aus der Wasserstoffentwicklung hervorgeht. Was den Schwefel betrifft, welcher sich aus der Eisenlösung niederschlägt, so entsteht er aus der Zersetzung des schwefligsauren Salzes, welches den Schwefel in Lösung enthielt« [1]).

Diese Beobachtungen sind richtig, bis so weit, als die Zinklösung, so gut wie die Eisenlösung, bei der Behandlung mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Schwefel giebt. Doch schlägt sich der Schwefel aus der ersteren Lösung in geringerer Menge nieder als aus der zweiten, wenn das Zink bei Zutritt der Luft auf die Elemente der schwefligen Säure einwirkt. Ohne Zweifel ist es dieser Umstand, so wie die aus der Wasserstoff-Entwicklung hervorgehende theoretische Betrachtung, welche beitrug Berthollet irre zu leiten.

Wie dem auch sey, so darf man doch sagen, dafs die späteren Arbeiten über den in Rede stehenden Gegenstand nichts zum Fortschreiten der Wissenschaft beigetragen haben, und dafs es eigentlich erst Berzelius war, der eine genügende Erklärung von den Erscheinungen gab, die Berthollet ein halbes Jahrhundert zuvor beobachtet hatte.

In der That, befragen wir die Geschichte, so finden wir, dafs unter den Chemikern, die sich speciell mit dem Studium der schwefligen und unterschwefligen Säure

1) *Ann. de chimie, T. II p.* 54.

Digitized by Google

befafsten, Fourcroy, Vauquelin und Herschel jun., nächst Berthollet, den obersten Rang einnehmen. Die beiden ersten Chemiker haben über die schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden eine schöne Abhandlung veröffentlicht [1]), und die trefflichen Beobachtungen des Hrn. Herschel über mehre unterschwefligsaure Salze sind allbekannt; allein keiner dieser Chemiker hat die Frage über die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen aufgeklärt. Auch herrscht in Betreff der Theorie dieser Reaction die gröfste Meinungsverschiedenheit unter den Chemikern. Sehen wir nämlich, was Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie im Artikel: schweflige Säure, sagt.

»Das Zink oder das Eisen verwandelt bei seiner Oxydation zwei Drittel der schwefligen Säure in unterschweflige Säure, die sich mit der Hälfte des erzeugten Oxyds verbindet, während das übrige Drittel der schwefligen Säure sich mit der anderen Hälfte desselben Oxyds vereint.«

Nach Thénard tritt die ganze Menge der mit Zink oder Eisen in Berührung stehenden schwefligen Säure die Hälfte ihres Sauerstoffs an diese Metalle ab, und giebt sonach Anlafs zu Entstehung von unterschwefligsauren Salzen (RO+SO), die der französische Chemiker als neutrale Salze betrachtet. — Diese Ansicht von den schwefligsauren Salzen des Zinks und Eisens stimmt nicht überein mit der, nach welcher die Salze ($RO+2SO^2$) neutrale Salze seyn würden; denn wenn man zur Beurtheilung des Verbindungsgrades nur die absolute Neutralität in Betracht zieht, würden die Salzverbindungen ($RO+SO^2$) eher neutrale seyn, als die: (RO+SO). Dennoch bildet diese Erklärung, wegen ihrer Einfachheit, eine hinreichend wichtige Theorie, dafs man sie mit der des Herrn Berzelius in Parallele stellen kann, obwohl die Theorie des schwedischen Chemi-

1) *Ann. de chimie, T. XXIV p.* 229.

Digitized by Google

kers mehr mit den bei dieser Reaction auftretenden Erscheinungen übereinstimmt.

Was diese Erörterung besonders interessant macht, sind die theoretischen Betrachtungen von hohem Belange, welche in dieser Beziehung ein durch die Originalität seiner Ideen und die Kühnheit seiner Speculationen ausgezeichneter Chemiker eröffnet hat. Dieser Chemiker ist Hr. Persoz, der in seinem Werke: *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, die neusten und harmonischsten Ansichten über die Constitution der Körper aufgestellt hat. Um nichts von dem Haupttheile seiner Theorie der Wirkung von Zink und Eisen auf eine wäfsrige Lösung der schwefligen Säure zu übergehen, will ich hier seine eigenen Ausdrücke anführen:

»Das in Wasser gelöste schwefligsaure Gas, mit Zink und Eisen zusammengebracht, löst diese Metalle ohne irgend eine Gasentwicklung. Die gehörig eingeengte Flüssigkeit giebt Krystalle von Salz-Ansehen, aus welchen man die Metalle oxydirt wieder abscheiden kann. Da diese Metalle nur im oxydirten Zustande aus dieser Lösung abgeschieden werden, so hat man geschlossen, dafs sie sich mit der schwefligen Säure in Gegenwart von Wasser nur verbinden, indem sie diese Säure zersetzen und ihr die Hälfte ihres Sauerstoffs entziehen. Allein diese Schlufsfolge beweist nicht, dafs die schweflige Säure reducirt worden sey. Hat man je gesagt, dafs das Chlor, das Brom und das Jod, welche man als einfache Körper betrachtet, ihren Sauerstoff an das Zink und Eisen abtreten, weil sie, wie das schwefligsaure Gas, in Gegenwart von Wasser, diese Metalle ohne Wasserstoff-Entwicklung auflösen und salzartige Verbindungen bilden, aus welchen man auch, mittelst einer Salzbase, die Metalle oxydirt erhält? Gewifs nicht; und man wird bei der Wahrheit bleiben, wenn man ganz einfach annimmt, dafs eine directe Verbindung vom Chlor, Brom und Jod mit dem Zink und Eisen stattgefunden hat.«

Digitized by Google

»Es scheint uns, dafs man noch beim Wahren bleibe, wenn man dem schwefligsauren Gase, obwohl es zusammengesetzt ist, das Vermögen beilegt, die Rolle eines einfachen Körpers zu spielen, sich wie Cyan zu verhalten, und dem Chlor, Brom und Jod vergleichbar zu seyn. In der That verhält es sich wie sie zu den Metalloïden und *Metallen*, und, mit diesen letzteren in Verbindung gebracht, bildet es binäre salzartige Verbindungen, die sich ihrerseits unter einander verbinden können, um Verbindungen analog den Bromo-, Chloro-, Jodo- und Cyano-Salzen zu erzeugen.«

Hier hat man also drei Theorien, um ein und dasselbe Phänomen zu erklären. Jede von ihnen bietet einige Vorzüge dar; die eine hat den directen Versuch für sich, die andere die einfache Erklärung, mit welcher die dritte noch die Analogie vereint. Um diese verschiedenen Probleme zu lösen, wollen wir die Theorien dieser drei Chemiker zergliedern, und zuvörderst untersuchen, welche dieser drei Theorien den Anforderungen des Beobachters am besten entspreche.

Nach Hrn. Berzelius geschieht die Reaction gemäfs der Gleichung:

$$2R + 2SO^2 = (RO + SO^2) + (RO + S^2O^2)$$

In der Hypothese des Hrn. Thenard kann man den Versuch auf folgende Weise erklären:

$$R + SO^2 = (RO + SO).$$

Endlich läfst sich für die Theorie des Hrn. Persoz folgende Formel geben:

$$R + SO^2 = (SO^2 + R)$$

Beim Anblick dieser drei Gleichungen bemerkt man:

1) Dafs das Verhältnifs zwischen den elektro-positiven Elementen in der ersten gleich 2 : 3 ist, während es wie 1 : 1 in den beiden letzten ist.

2) Dafs nach der ersteren ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures Salz entsteht, was die beiden andern nicht angeben.

Digitized by Google

3) Dafs das unterschwefligsaure Salz, welches nach der ersteren Hypothese entsteht, zwei Mal so viel Schwefel enthält als das Salz von Hrn. Thénard oder das von Hrn. Persoz.

Hienach ist die erste zu lösende Frage die: *welches Verhältnifs zwischen den elektro-positiven Elementen der Producte dieser Reaction bestehe?*

Ist diefs Verhältnifs wie 1 : 1, so würde die Theorie des Hrn. Berzelius nicht richtig seyn. Ist es wie 2 : 3, so gälte dasselbe von den Hypothesen der HH. Thénard und Persoz. Ist endlich diefs Verhältnifs weder 1 : 1 noch 2 : 3, so wäre keine dieser Theorien zulässig.

Wenn der Versuch zu dem einen oder andern dieser drei Fälle pafst, ist es wesentlich, die die Reaction begleitenden Phänomene in Rechnung zu ziehen, um sich zu versichern, ob man mittelst der Theorie, die der Aufgabe am besten entspricht, bis zur ersten Ursache der entstandenen Erscheinungen zurückgehen könne.

Man sieht, dafs diese Untersuchungen zur Kenntnifs von Verbindungen führen müssen, deren Daseyn man zwar vermuthet, aber bisher niemals isolirt hat. In der That, wenn die Theorie des Hrn. Berzelius richtig ist, mufs man suchen das schwefligsaure und unterschwefligsaure Eisen- und Zinksalz zu isoliren. Ist es die Theorie des Hrn. Thénard, welche der Beobachtung am besten entspricht, so wird man die basischen unterschwefligsauren Salze finden, die man noch nicht kennt. Und was die Theorie des Hrn. Persoz betrifft, so wird man, wenn sie den Bedürfnissen der Wissenschaft genügt, dahin gelangen, das Daseyn der beiden, der Schwefelsäure entsprechenden Verbindungen ($SO^2 + Fe$) und ($SO^2 + Zn$) nachzuweisen.

Ehe ich den von mir bei den Analysen befolgten Gang auseinandersetze, will ich die im ersten Theil meiner Arbeit mir aufgestofsenen Schwierigkeiten angeben,

Digitized by Google

um zu zeigen, welche Vorsichtsmafsregeln bei der Analyse der schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze zu nehmen seyen.

Erhitzt man Kupferblech mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte, an deren Hals eine rechtwinklig gebogene Röhre angesetzt ist, die in eine, etwas Wasser enthaltende Flasche mit zwei Tubulaturen hinabgeht; fügt man in die zweite Tubulatur eine gebogene Röhre, die in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs taucht, auf dessen Boden sich gekörntes Zink befindet, so entwickelt sich reine schweflige Säure. Die Flüssigkeit färbt sich sehr dunkelgelb; es bildet sich etwas Wasserstoff, und die Temperatur steigt, wenn die schweflige Säure sich in einem ununterbrochenen Strome entwickelt. Bald hernach entwickelt die Flüssigkeit einen starken Geruch nach schwefliger Säure, während sie sich entfärbt. Schüttelt man sie ab und zu, so sättigt sich die Flüssigkeit, und die Operation ist nach einiger Zeit vollendet. In einem verschlossenen Gefäfse einige Tage sich selber überlassen, entfärbt sich die Flüssigkeit, immer noch in Contact mit Zink, fast vollständig, und wenn man sie von Zeit zu Zeit umschüttelt, geht der gröfste Theil der freien Säure Verbindungen ein. Es bleibt indefs ein beträchtlicher Theil dieser Säure ungebunden; selbst nach Verlauf zweier Monate hat die Flüssigkeit den Geruch nach derselben behalten, wenn man nicht die Vorsicht getroffen hat, von Woche zu Woche frisches Zinkblech hineinzustellen.

Untersucht man das Zink, so findet man es mit einer Salzsubstanz inkrustirt. Wäscht man dieses Salz ab und behandelt es mit verdünnter Schwefelsäure, so verschwindet es augenblicklich, ohne Hinterlassung der geringsten Spur von Schwefel und ohne alle Trübung. Zugleich entwickelt sich schweflige Säure. Was das Zink

Digitized by Google

betrifft, *so giebt es durch Wirkung der verdünnten Schwefelsäure zu einer reichlichen Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Anlafs.*

Die Flüssigkeit verbreitet die meiste Zeit über einen Geruch nach schwefliger Säure, wenigstens wenn man nicht die oben angezeigte Vorsicht getroffen hat. Indefs, wenn auch die Flüssigkeit keinen Geruch mehr ausstöfst, darf man daraus nicht schliefsen, dafs sie keine freie Säure mehr enthalte; denn man braucht sie nur im Vacuum oder in einer Retorte zum Sieden zu bringen, um sich augenblicklich vom Gegentheil zu versichern.

Die Entwicklung der schwefligen Säure, die man in diesem Falle beobachtet, ist begleitet von der Bildung eines weifsen Pulvers, analog dem, welches sich auf die Metallplatten absetzt. Die qualitative Analyse ergab, dafs dieses Pulver wesentlich aus schwefligsaurem Zinkoxyd besteht; es war daher wichtig dasselbe quantitativ zu zerlegen, um sich eine Richtschnur bei dieser Arbeit zu verschaffen. Es ist dieses Sulfit, welches sich absetzt beim Sieden, dessen man sich zuerst bediente, um die Zusammensetzung zu kennen.

Bekanntlich besteht die Zerlegung eines solchen Salzes darin, dafs man die Menge der Basis und der Säure bestimmt, erstere im wasserfreien Zustande, letztere als schwefelsauren Baryt, d. h. das schwefligsaure Salz mufs in ein schwefelsaures verwandelt werden, ehe man zur quantitativen Analyse schreitet.

Zu dieser Verwandlung sind verschiedene Reagenzien in Vorschlag gebracht, und, wie es scheint, kann man zur Analyse der meisten schwefligsauren Salze unterschiedslos Chlor, Königswasser, rauchende Salpetersäure, Salpeter oder chlorsaures Kali anwenden. Allein da das Chlor und das Königswasser nur indirect oxydiren, so entspringt aus der Reaction dieser Körper beständig Chlorwasserstoffsäure, die in Gegenwart eines Salzes, aus welchem sie die Säure austreiben kann, sicher-

Digitized by Google

lich nicht unthätig bleibt. Es müfste also das Chlor im Laufe der Operation nur die durch die Chlorwasserstoffsäure frei gemachte schweflige Säure oxydiren, und überdiefs die gebildete Schwefelsäure passiv bleiben, wenn man nicht Spuren von schwefliger Säure verlieren soll. Da diefs nicht der Fall ist, so mufs man einen desto beträchtlicheren Verlust an schwefliger Säure erleiden, als die Oxydation langsamer geschieht. Gebraucht man rauchende Salpetersäure, so können, obwohl die Oxydation durch dieses Reagenz direct bewirkt wird, ähnliche Erscheinungen eintreten, was noch nicht recht festgestellt ist. Es bleiben also nur salpetersaures und chlorsaures Kali, hinsichtlich deren sich freilich auch Vermuthungen hegen lassen, ohne dafs man jedoch mit Gewifsheit voraussehen kann, was geschehen wird. Aus diesem Grunde habe ich mich des Salpeters bedient, um die Substanz zum Behufe der Analyse in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Die Analyse wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren angestellt.

1,005 gaben 0,497 Zinkoxyd und 1,073 schwefelsaures Kali. Das Wasser wurde durch den Unterschied bestimmt; mithin bestand die Substanz aus:

		Chemisches Verhältnifs.	
Zinkoxyd	0,479	0,000951	4
Schweflige Säure	0,295	0,000731	3
Wasser	0,231	0,002054	7.

Zunächst bemerkt man, dafs das chemische Verhältnifs, ausgedrückt durch die Zahlen $4\dot{Zn}$, $3\dot{S}$, $7\dot{H}$ nicht strenge genau ist. Allein Jeder, der die Analogie zu Hülfe zieht, wird, wie mir scheint, die Ursache des Unterschiedes wohl einem Beobachtungsfehler zuschreiben, denn die Zusammensetzung kann ausgedrückt werden durch die Formel ($\dot{Zn}\dot{H} + 3\dot{Zn}\ddot{S}\dot{H}^2$), welche der für die gewöhnliche weifse Magnesia ($\dot{Mg}\dot{H} + 3\dot{Mg}\ddot{C}\dot{H}$) ähnlich ist. Bekanntlich haben die Säuren dieser beiden Salze

Digitized by Google

eine gewisse Aehnlichkeit in Bezug auf ihr Sättigungsvermögen und zwischen den Basen beider Salze herrscht ebenfalls eine grofse Analogie, auch lagern sich diese beiden ternären Verbindungen bei ziemlich hoher Temperatur aus ihren Lösungen ab, alles Umstände, welche dazu beitragen, das Zinksalz als analog dem Talksalz zu betrachten. Indefs, wenn dem so wäre, könnte man erwarten, dafs das schwefligsaure Eisenoxydul, welches sich unter denselben Umständen absetzt, ebenfalls schweflige Säure verliere, und solchergestalt zu einer bestimmten Verbindung Anlafs gäbe. Allein die Resultate der mit Salpeter gemachten Analyse waren diesen theoretischen Betrachtungen nicht günstig; es mufs also nothwendig das Sulfit entweder keine bestimmte Verbindung seyn, oder während der Oxydation eine gewisse Menge schwefliger Säure verlieren. Was das schwefligsaure Zinkoxyd betrifft, so besteht es wirklich aus zwei unterschiedlichen Theilen, einem schweren und krystallinischen, und einem leichten, pulverförmigen [1]). Das schwefligsaure Eisenoxydul dagegen erscheint unter der Gestalt eines schweren krystallinischen Pulvers von grauer Farbe. Es war daher wohl zu vermuthen, dafs der Salpeter ein unvollkommenes Oxydationsmittel dieser Sulfite sey, und diefs bestätigte die Analyse des schwefligsauren Eisen-

1) Ich habe mich später überzeugt, dafs dieses leichte Pulver fast alleinig aus Zinkoxyd besteht. Es entsprang aus der Zersetzung, die eine Portion des Sulfits durch zu lange Wirkung der Wärme erlitten hatte. Das unterschwefligsaure Zinkoxyd setzt sich beim Sieden der wäfsrigen Lösung nicht ab, wie es das schwefligsaure thut, und daher mufste die Temperatur nothwendig steigen, während die Flüssigkeit sich concentrirte. Dieser Uebelstand zeigt sich nicht, wenn man die Flüssigkeit nur auf zwei Drittel eindampft; die schwefligsauren Salze von Zinkoxyd und Eisenoxydul sind ziemlich stabil. Ich erwähne aller dieser Einzelheiten, damit Jeder sich überzeugen könne, bis zu welchem Punkt das Resultat der Analyse eines nicht homogenen Körpers zu Irrthum führen kann, wenn man das zufällig von dieser Analyse gegebene chemische Verhältnifs auslegt.

Digitized by Google

oxyduls wirklich späterhin, denn auf hundert der Substanz fand ein Verlust von sechs an schwefliger Säure statt [1]). Man kann sich übrigens direct durch den Geruch überzeugen, welchen aufserordentlichen Verlust man erleidet, besonders zu Anfang der Operation, d. h. wenn das Sulfit sich zersetzt, ehe der Salpeter geschmolzen ist.

Hiernach kann das salpetersaure Kali nicht als Oxydationsmittel von Körpern dienen, die sich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts dieses Salzes entwickeln. Alles liefs glauben, dafs dem bei chlorsaurem Kali eben so sey. Es blieb also nur das Königswasser, das Chlor und die rauchende Salpetersäure zu betrachten übrig. Allein das Königswasser ist ein Oxydationsmittel von gleicher Gattung wie das Chlor. Wenn das eine nicht zu diesem Bestimmungsmittel dienlich ist, kann man kaum zu dem andern Zutrauen haben. Deshalb habe ich mich zuvörderst des ersteren dieser Reagenzien bedient.

Das zur Analyse angewandte schwefligsaure Zinkoxyd war von derselben Zusammensetzung wie das, welches mittelst Salpeter zerlegt worden war. Diefs Salz gab: 0,265 Zinkoxyd, 0,61 schwefelsauren Baryt und 0,02 Schwefel. Dieser Schwefel rührte her, wie man weiterhin sehen wird, von der Zersetzung, die das unterschwefligsaure Zinkoxyd erleidet, in Folge des Temperaturgrades, auf welchen die Flüssigkeit bei zu lange fortgesetztem Sieden gelangt.

Es war daher nicht möglich, die Genauigkeit dieser Analyse zu beurtheilen, und um über den wichtigsten Theil dieser Arbeit nichts zu wünschen übrig zu lassen, analysirte ich die schwefligsauren Salze des Zinkoxyds und Eisenoxyduls, die sich auf den, mehre Tage in der wäfsrigen Lösung von schwefliger Säure stehen

1) Die Zerlegung von 0,55 des schwefligsauren Eisenoxyduls hätte gegeben: 0,59 schwefelsauren Baryt = 0,162 schweflige Säure. Nach dieser Rechnung hätte man erhalten müssen: 0,193 Säure.

Digitized by Google

gelassenen Platten von Zink und Eisen abgesetzt hatten. Die Oxydation derselben geschah durch tropfenweises Aufgiefsen von Königswasser. So wurden folgende Resultate erhalten:

		Gefunden.	Berechnet.
Zinkoxyd	Żn	60,15	55,65
Schweflige Säure	S̈	39,85	44,35.
Eisenoxydul	Ḟe	58,16	52,27
Schweflige Säure	S̈	41,84	47,73.

Als man die zur Oxydation einer anderen Portion schwefligsauren Eisenoxyduls dienende Menge von Königswasser auf einmal wirken liefs, erhielt man:

Eisenoxydul	Ḟe	53,85	52,27
Schweflige Säure	S̈	46,15	47,73.

Hieraus folgt, dafs das Königswasser ebenfalls nicht zur Oxydation der schwefligsauren Salze dienen kann, da man, wie man sich auch benehmen möge, um ein gutes Resultat zu erlangen, einen Verlust an schwefliger Säure erleidet.

Es bleibt also noch die rauchende Salpetersäure. Die Resultate der Proben, die ich machte, um den mit diesem Reagenz, als Oxydationsmittel angewandt, zu erreichenden Grad von Genauigkeit zu ermitteln, waren sehr befriedigend. Wenn es sich jedoch um die Oxydation einer Substanz handelt, die, wie das schwefligsaure Eisenoxydul und Zinkoxyd, eine grofse Menge Sauerstoff erfordert, so ist in Bezug auf diese Säure zu bemerken, dafs man sie nur tropfenweise auf die zu oxydirende Substanz schütten mufs, um einen Verlust an Schwefel zu vermeiden, den die augenblickliche Gasentwicklung veranlassen könnte. Die Oxydation der unterschwefligsauren Salze erfolgt so heftig, dafs man immer einen Verlust erleidet, wenn die Operation zu rasch ge-

Digitized by Google

geschieht, und dieser Verlust kann zuweilen bedeutend genug werden, wie man aus folgendem Resultat ersieht, welches mittelst eines rasch in schwefelsaures Salz verwandelten unterschwefligsauren Zinkoxyds erhalten wurde:

			Chemisches Verhältniss.
Zink	Zn	1,135	0,28
Schwefel	2S	0,865	0,43.

Die Oxydation eines anderen Hyposulfits als eines von einem Alkali oder einem Oxydul, das in Sesquioxyd übergeführt werden kann, darf indefs auch nicht zu langsam geschehen, weil zu befürchten steht, dafs ein Theil der gebildeten Schwefelsäure das nicht oxydirte unterschwefligsaure Salz zersetze.

Untersuchung über die Producte der Wirkung des Zinks.

Aus dem Bisherigen hat man ersehen, dafs wenn man schweflige Säure in Wasser treten läfst, auf dessen Boden gekörntes Zink liegt, die Flüssigkeit sich sehr dunkelgelb färbt, dafs sie sich erwärmt, wenn die Reaction zu lebhaft ist, dafs sich Wasserstoff entwickelt, dafs sich mit der Zeit schwefligsaures Zinkoxyd auf die Oberfläche des Metalls absetzt, und dafs das Zink durch seinen Contact mit der schwefligen Säure die Eigenschaft erlangt, bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Nothwendig mufsten fernere Versuche gemacht werden, um zu sehen, ob diese Erscheinungen auch mit wäfsrigen Lösungen von schwefliger Säure in anderen Concentrationsgraden stattfinden.

Zu dem Ende wurde bei 13° C. eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure bereitet, um sie zu verschiedenen Versuchen zu gebrauchen.

a) Ein Theil dieser Lösung, mit kleinen, wohl polirten Platten von destillirtem Zink zusammengebracht, erzeugte die oben beschriebenen Erscheinungen.

b) Ein anderer Theil, mit seinem Volum an Was-

Digitized by Google

ser verdünnt und eben so behandelt, gab dieselben Erscheinungen, bis auf die Temperatur, die niedriger war.

c) Verdünnt mit dem Vierfachen Volum Wasser und mit Zink in Berührung gesetzt, gab die Lösung keine merkliche Temperatur-Erhöhung, aber dessen ungeachtet dieselben Erscheinungen.

d) Tauchte man in Wasser von 50° C. ein Fläschchen, welches die zum Versuche *a* angewandten Substanzen enthielt, und stellte dann über den Hals ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas, so erhielt man Wasserstoff, dessen Volum etwas geringer zu seyn schien als das, welches dasselbe Fläschchen, gefüllt mit derselben sauren Lösung, bei 14° C. gab. Dieſs rührt davon her, daſs im ersteren Fall eine gewisse Menge schwefliger Säure aus dem Fläschchen in das Reagenzglas entwichen ist. Wenn indeſs, wie Hr. Berzelius annimmt, die Wasserstoff-Entwicklung aus der Temperatur-Erhöhung entspringt, so würde im ersten Fall weit mehr gebildet worden seyn als im zweiten. Ueberdieſs entwickelten sich im Versuche *c*, wo die Reaction nur langsam geschah, beständig kleine Gasblasen.

e) Dasselbe Metall, zwei Mal destillirt und wie vorhin behandelt, gab dieselben Erscheinungen; allein die Gasentwicklung war fast unmerklich.

Reines Zink, durch Reduction des Oxyds dieses Metalls erhalten, verhält sich wie das im vorigen Versuch; daraus ist der Schluſs erlaubt, daſs die Wasserstoff-Entwicklung nicht alleinig von fremdartigen Metallen herrührt, obwohl sich in den beiden letzten Versuchen nur eine unbestimmbare Menge Gas mit einem Gramm Metall entwickelte [1]).

1) Setzt man ein inniges Gemenge von kohlensaurem Zinkoxyd und thierischer, mit einem Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure ausgewaschener Kohle eine Stunde lang der stärksten Hitze eines kleinen Reverberirofens aus, so wird bloſs die Hälfte des Oxyds reducirt, und das Zink erscheint in Gestalt sehr kleiner harter Thränen, die bei

Digitized by Google

Dieses festgestellt, handelte es sich nun darum, zu wissen, was die Producte der Reaction seyen.

Die erste zu lösende Frage ist: Welches Verhältnifs zwischen den elektro-positiven Elementen dieser Producte, zusammengenommen, bestehe? Um dieses Verhältnifs genau zu finden, mufs nothwendig nichts verloren gehen und kein fremder Körper in der Flüssigkeit seyn. Nun setzt sich, bei etwas verlängerter Einwirkung des Zinks auf die saure Lösung, schwefligsaures Zinkoxyd auf die Oberfläche dieses Metalls ab. Ueberdiefs enthält die Lösung, vor der Ablagerung dieses Salzes, eine grofse Menge freier Säure, vermöge welcher das schwefligsaure Salz gelöst bleibt. Diese freie Säure kann nicht durch Wärme ausgetrieben werden, denn sie besitzt zu den gebildeten Salzen eine sehr grofse Verwandtschaft, und will man sie davon trennen dadurch, dafs man die Flüssigkeit längere Zeit in einer Retorte siedet, so tritt ein Moment ein, bei welchem die Producte sich zu zersetzen anfangen, so dafs man weder an dem Geruch noch an dem Lackmuspapier einen Führer hat, durch den man sich versichern kann, ob freie Säure entwickelt sey. Will man die freie Säure dadurch fortschaffen, dafs man der Lösung von Zeit zu Zeit Zinkplatten hinzufügt, so ist es äufserst schwierig, wo nicht unmöglich, das schwefligsaure Zinkoxyd, mit dem die Platten überrindet sind, ohne Verlust zu sammeln; und selbst dann findet man noch, dafs die Lösung, obwohl sie nach zwei Monaten keinen Geruch mehr ausstöfst, eine beträchtliche Menge freier Säure enthält, die sich versteckt findet, ich weifs nicht wie. In der That, wenn man eine solche Flüssigkeit im Vacuo abdampft, gewahrt man eine unzweideutige Gasentwicklung, und sobald die

Dunkelrothglühhitze unschmelzbar sind. In eine Kugelröhre gebracht, und über der Weingeistlampe in einem Wasserstoffstrom erhitzt, beginnt das Metall, durch Wirkung des steten Gasstroms, schon sich zu verflüchtigen, wann es noch im starren Zustande ist.

Digitized by Google

Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft ist, beginnt das Gas sich in Gestalt von Blasen zu entwickeln.

Wenn man dann, gegen die Mitte der Operation, die Reaction unterbricht, um zu verhüten, dafs das schwefligsaure Zinkoxyd sich auf das Metall ablagere, und wenn man darauf die Lösung im Vacuo dem Absorptionsvermögen einer grofsen Fläche concentrirter Schwefelsäure aussetzt, so erhält man offenbar alle Producte der Reaction im Zustande der Reinheit, wohl verstanden, wenn man bei Ausschlufs der Luft operirt hat, denn bei Zutritt dieses Gases bildet sich eine reichliche Menge von schwefligsaurem Salz.

Gieſst man nämlich eine Lösung von schwefliger Säure auf Zink, das in einer Schale enthalten ist, unterbricht man die Operation, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu entfärben, und dampft dieselbe im Vacuo ab, so erhält man ein anderes Resultat als im Fall die Reaction in einem hermetisch verschlossenen Fläschchen geschieht. Die Resultate nachfolgender vier Analysen werden zeigen, dafs dem wirklich so ist. Die beiden ersten wurden erhalten mittelst der Producte, die unter Zutritt der Luft bereitet worden waren; die beiden andern kommen von einer Reaction, die in einer verschlossenen Flasche vor sich ging.

	I.	II.	III.	IV.
Zinkoxyd	0,250	0,189	0,330	0,411
Schwefelsauren Baryt	0,690	0,553	1,040	1,300
Schwefel			0,023	0,024.

Sucht man mittelst dieser Zahlen die relativen Mengen von Zink und Schwefel, als den elektro-positiven Elementen beider Salze (des schwefligsauren und des unterschwefligsauren), so hat man alles, um das chemische Verhältnifs dieser Salze zu finden. Die beiden ersten Analysen geben:

Digitized by Google

	I.	II.	Mittel.	Chem. Verhältnifs.	
Zink	65,57	66,23	65,90	0,163	27
Schwefel	34,33	33,77	34,05	0,169	28

entsprechend der Formel:

$$26\,ZnS + ZnS^2.$$

Die beiden letzten Analysen führen zu den Zahlen:

	III.	IV.	Mittel.	Chem. Verhältnifs.	
Zink	61,39	61,83	61,61	0,153	4
Schwefel	38,61	38,17	38,39	0,192	5

entsprechend der Formel:

$$3\,ZnS + ZnS^2.$$

Ehe man Schlüsse aus beiden Resultaten zieht, mufs man wissen, ob die Ursache dieser Verschiedenheit von der Mitwirkung des Sauerstoffs im ersten Fall oder von dem Druck im zweiten abhänge.

Um diese Ursache kennen zu lernen, liefs ich in einer Atmosphäre von Kohlensäure Zink auf eine Lösung von schwefliger Säure einwirken. Die Producte der Reaction waren: 0,5 Zinkoxyd = 0,4 Zink; 1,5 schwefelsauren Baryt = 0,22 Schwefel, aufserdem 0,032 nicht oxydirten Schwefel. Daraus:

Zink	61,35
Schwefel	38,65.

Hieraus folgt 1) dafs, wenn die Operation bei Zutritt der Luft geschieht, eine reichliche Absorption von Sauerstoff stattfindet, und 2) dafs, wenn sie unter Ausschlufs dieses Gases geschieht, drei Aequivalente schwefligsaures Salz gegen ein Aequivalent unterschwefligsaures gebildet werden.

Indefs, wenn die Resultate der beiden letzten Analysen richtig seyn sollen, so mufs man mittelst der Formel, zu welcher sie führen, die Phänomene erklären können, die man bei der Bildung der durch diese Formel dargestellten Verbindungen wahrnimmt, und wenn man in Gedanken diese Verbindungen auf ihren ursprüng-

Digitized by Google

lichen Zustand zurückführt, mufs weder Gewinn noch Verlust stattfinden. Nun zeigt die Gleichung:

$$3\dot{Z}n\ddot{S} + \dot{Z}n\ddot{S} = 4Zn + 5\ddot{S} + 2O,$$

dafs ein Rest von zwei Aequivalenten Sauerstoff bleibt, herrührend entweder von Wasser oder von schwefliger Säure. Wenn dieser Sauerstoff vom Wasser herrührt, mufs sich während der Operation eine reichliche Menge Wasserstoff entbinden. Wenn es die schweflige Säure ist, die ihn erzeugt hat, so mufs man in der Flüssigkeit den Schwefel dieser Säure finden. Wasserstoff entwikkelt sich fast nicht, wenn man reines Zink anwendet, oder wenigstens ist die Menge des entstehenden so klein, dafs sie auf Spuren zurückkommt; allein es entsteht auf der Oberfläche des Metalls beständig Schwefelzink, und hierin hat man den Schwefel wieder zu finden.

Zinkblättchen wurden in eine kleine, mit einer Lösung von schwefliger Säure gefüllte Flasche gethan. Die Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt, und als nach 24 Stunden nur noch eine kleine Menge eines weifsen Pulvers übrig war, wurde die Hälfte im Vacuo zur Trockne verdunstet. Der Analyse unterworfen, gab die Substanz: 0,491 Zinkoxyd = 0,393 Zink; 1,598 schwefelsauren Baryt, nebst 0,039 Schwefel = 0,259 Schwefel. Daraus ergiebt sich:

		Chemisches Verhältnifs.	
Zink	60,27	0,149	100
Schwefel	39,73	0,197	132

entsprechend:

$$68ZnS + 32ZnS^2.$$

Auch mittelst dieser Formel kann man sich noch nicht die bei der Reaction zu beobachtenden Erscheinungen erklären, weil in den Verbindungen, deren elektro-positive Elemente sie vorstellt, ein Aequivalent Sauerstoff zu viel, und demgemäfs ein halbes Aequivalent Schwefel zu wenig da ist. Der Schwefel mufste sich also in dem unlöslichen Pulver befinden, welches die

Digitized by Google

andere Hälfte der Flüssigkeit in Schwebe enthielt. Als dieses Pulver, um die Salzspuren fortzunehmen, mit Wasser gewaschen, und darauf, um die etwa noch vorhandenen Metalltheilchen aufzulösen, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, erhielt man nach einer neuen Waschung mit Wasser 0,012 reinen Schwefel. Fügt man die Hälfte dieser Schwefelmenge zu der von der Analyse gegebenen, so gelangt man zu der Zusammensetzung:

		Chemisches Verhältnifs.
Zink	59,72	0,148
Schwefel	40,28	0,200

entsprechend:

$$96\,ZnS + 52\,ZnS^2.$$

Diefs Verhältnifs nähert sich mehr demjenigen, welches die Analyse geben mufs, um richtig zu seyn; aber dadurch allein, dafs es nicht mit letzterer übereinstimmt, mufste man erwarten, in der Wirkung des mittelst der rauchenden Salpetersäure oxydirten Theils auf einen andern, noch nicht umgewandelten, eine andere Ursache zu Fehlern zu finden. Man begreift nämlich, dafs dem so seyn mufs, wenn man sich erinnert, dafs das unterschwefligsaure Zinkoxyd bei seiner Oxydation die Hälfte seines Schwefels abgiebt, und dafs diese Schwefelmenge sich ihrerseits durch Wirkung des Oxydationsmittels gröfstentheils oxydirt, und sonach zur Bildung von freier Schwefelsäure Anlafs giebt, welche Säure, indem sie auf das Sulfit des noch unzersetzten Theils einwirkt, nothwendig die Entwicklung einer gewissen Menge schwefliger Säure veranlafst. Man könnte die Entwicklung dieser Säure verhindern, wenn man das Ganze auf einmal oxydirte; allein alsdann würde die Reaction zu stürmisch seyn, und die Temperatur so hoch steigen, dafs eine Explosion erfolgte.

Um diesem neuen Uebelstand vorzubeugen, wurde die getrocknete Substanz von der Schale abgesondert und

Digitized by Google

in eine kleine Retorte gebracht. Die Tubulatur dieser Retorte wurde durch einen Hahntrichter genau verschlossen, während das Ende eines gekrümmten, dem Halse der Retorte angesetzten Rohrs in Chlorwasser tauchte. Die in der Schale sitzen gebliebene Substanz wurde auf einmal durch die ganze Menge der Säure oxydirt, die zur Oxydation des Uebrigen dienen sollte. Aus der Schale wurde die saure Flüssigkeit in den Trichter mit Hahn gebracht, und von da tropfenweise auf die Substanz. Die Auswaschung der Schale und des Trichters, so wie der Rest der Operation, wurde mit kleinlichster Sorgfalt ausgeführt.

Die Analyse gab: 0,436 Zinkoxyd =0,349 Zink; 1,485 schwefelsauren Baryt, nebst 0,046 Schwefel =0,251 Schwefel.

Dieſs Resultat entspricht nicht ganz der Theorie; wenn man aber die kleine Menge von 0,008 Schwefel, die sich bei der Bildung beider Salze niedergeschlagen hatte, hinzufügt, hat man:

		Chemisches Verhältniſs.
Zink	57,50	0,142
Schwefel	42,50	0,211

also:

$$ZnS + ZnS^2,$$

d. h. bei Einwirkung von Zink auf eine wäſsrige Lösung von schwefliger Säure bildet sich ein Salz-Gemenge, welches auf zwei Aequivalente Zink drei Aequivalente Schwefel enthält.

Dieſs Verhältniſs ist, wie man sieht, in Widerspruch mit der Theorie des Hrn. Thenard und auch mit der des Hrn. Persoz, aber übereinstimmend mit der des Hrn. Berzelius. Indeſs könnte eine Theorie, obwohl auf Thatsachen sich stützend, ganz füglich unrichtig seyn, sobald sie nicht erlaubte, zu den Ursachen derselben zurückzugehen. Untersuchen wir daher, ob die letztere dieser drei Theorien annehmbar sey oder nicht.

Digitized by Google

Hr. Berzelius ist von der Bildung des schwefligsauren und unterschwefligsauren Zinkoxydes ausgegangen, um sich Rechenschaft zu geben von den Erscheinungen, welche Zink und schweflige Säure darbieten, wenn sie auf einander einwirken. Da die beiden Salze sich nicht bilden können, ohne dafs nicht die schweflige Säure Sauerstoff an das Zink abgiebt, so war der berühmte schwedische Chemiker, der in dem unterschwefligsauren Salz zwei Atome Säure (2SO) voraussetzt, natürlich zu der Annahme geführt, dafs von drei Theilen Säure zwei die Hälfte ihres Sauerstoffs an das Zink abtreten, und sich sonach 1 Aequivalent schwefligsaures Salz und 1 Aequivalent unterschwefligsaures bilden. Da indefs durch diese Theorie die Bildung des Schwefelzinks nicht erklärt werden kann, so betrachtet Hr. Berzelius diese Verbindung als das Product eines rein zufälligen Umstandes, veranlafst durch eine zu lebhafte Reaction zwischen dem Zink und der schwefligen Säure, woraus die Zersetzung einer gewissen Menge Wasser entspringe, dessen Sauerstoff sich mit dem Zink, und dessen Wasserstoff sich mit dem Schwefel verbinde. Die erstere Verbindung, die aus dieser Reaction entspringt, mufs sich nothwendig mit der schwefligen Säure vereinen und ein schwefligsaures Salz erzeugen; dieses würde von der Schwefelwasserstoffsäure zersetzt und somit Schwefelzink gebildet.

Wenn das Schwefelzink auf solche Weise entstände, so würden wir in dieser Operation eine ganz absonderliche Reaction einer Verbindung antreffen, die sich in Gegenwart von flüssiger schwefliger Säure zersetzt, in Gegenwart freier schwefliger Säure nicht auf das schwefligsaure Zink einwirkt, und dessen ungeachtet Schwefelzink bildet inmitten einer Flüssigkeit, die dieses Sulfit vermöge eines grofsen Ueberschusses von schwefliger Säure aufgelöst hält. Gewifs könnte man, ohne Willkührlichkeit, annehmen, dafs freiwerdender Wasserstoff im Stande

Digitized by Google

sey schweflige Säure zu zersetzen; allein da unter allen Umständen Spuren von diesem Gase entstehen, so würde diese Annahme irrig seyn. Eben dadurch, dafs dieses Gas sich entwickelt, ist die Erklärung der Bildung des Schwefelzinks unzulässig. Ueberdiefs bildet sich Schwefelzink, die Reaction mag lebhaft seyn oder nicht, die Temperatur hoch oder niedrig. Endlich finden sich die Metallblättchen beständig mit einer dünnen Schicht von Schwefelzink überzogen, man mag sie zu Anfange oder gegen das Ende der Operation untersuchen; allein ist einmal das Metall gelöst, einmal die Reaction beendigt, so sucht man vergebens die binäre Verbindung, die bis dahin nicht aufgehört hatte sich zu bilden.

Weit entfernt ein Nebenproduct zu seyn, ist das Schwefelzink wesentlich zur Bildung des schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzes, und daran mufs man sich halten, um zur Theorie der Operation zu gelangen.

Beim Nachdenken über den Ursprung des Schwefels bemerkt man zunächst, dafs derselbe sich nur durch vollständige Desoxydation eines Theils der schwefligen Säure mit dem Zink verbinden kann. Diese Desoxydation kann nicht durch Wasserstoff geschehen; sie mufs also durch Einwirkung des Zinks erfolgen. Folgende Gleichung deutet an, was in den ersten Perioden der Operation geschieht:

$$2(3\,Zn + 3\dot{S} = 2\dot{Zn}\dot{S} + Zn\,S).$$

Die Elemente des gebildeten Schwefelzinks reagiren ihrerseits auf einen anderen Theil der schwefligen Säure in folgender Weise:

$$2\,Zn\,S + 3\dot{S} = 2\dot{Zn}\dot{S} + S.$$

Und der entstehende Schwefel verbindet sich mit einem Aequivalent des schwefligsauren Salzes zur Bildung eines unterschwefligsauren:

$$\dot{Zn}\dot{S} + S = \dot{Zn}\ddot{S}.$$

Vereinigt man diese drei Gleichungen Glied für Glied und vollzieht gehörig die Division, so hat man:

Digitized by Google

$$6\dot{Zn} + 9\ddot{S} = 3(\dot{Zn}\ddot{S} + \dot{Zn}\ddot{S}).$$

Und denkt man sich, die Reaction geschehe in Intervallen und theilt man jedes derselben in drei andere, so kann man die Theorie der Operation folgendermafsen zusammenfassen:

In der ersten Periode eines jeden Intervalls der Reaction reducirt das Zink, indem es sich oxydirt, zwei Neuntel der in Thätigkeit gesetzten schwefligen Säure vollständig und bildet zwei Aequivalente Schwefelzink, während sein Oxyd sich mit vier Neunteln der Säure zu vier Aequivalenten schwefligsauren Salzes verbindet. In der zweiten bewirkt das gebildete Schwefelzink, indem es sich mit drei Neunteln der übrig gebliebenen Säure verbindet, die Entstehung von zwei Aequivalenten unterschwefligsauren Salzes und einem Aequivalent Schwefel. Und dieser letztere verbindet sich mit einem Viertel des gebildeten schwefligsauren Salzes zu einem Aequivalent unterschwefligsauren.

Man könnte dieser Theorie den Einwurf machen, dafs, wiewohl sich beständig Schwefelzink bildet, diefs doch nicht beweise, dafs durch Reaction seiner Elemente auf die der schwefligen Säure die ganze Quantität des unterschwefligsauren Salzes entstehe, weil sich während der Reaction des Zinks nur Spuren von Schwefel bilden, dafs die schweflige Säure bei Einwirkung auf das Schwefelzink Schwefel abscheide, und dafs dieser letztere nicht merkbar löslich sey in einer Lösung von schwefligsaurem Zink, die einen grofsen Ueberschufs von schwefliger Säure enthält [1]). Allein wenn diese Einwürfe ei-

1) In dem Artikel: unterschwefligsaures Zinkoxyd, seines Werkes, sagt Hr. Berzelius, dafs der Schwefel das schwefligsaure Zinkoxyd in unterschwefligsaures verwandele. Diefs geschieht wirklich, wenn man Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wäfsrigen Lösung von schwefligsaurem Zinkoxyd digerirt; allein die Verbindung erfolgt so langsam, dafs eine kleine Menge in Ueberschufs hinzugefügten Schwefels sich noch nach 14 Tagen am Boden des Gefäfses befindet, wenn man auch dafür gesorgt hat, die Flüssigkeit von Zeit zu

Digitized by Google

nigen Werth haben sollen, müfste der entstehende Schwefel nicht mehr Verwandtschaft zum schwefligsauren Salz haben, als der fertig gebildete. Allein in seinem Entstehungsaugenblick geht der Schwefel eine Verbindung mit diesem Salze ein, wie man sich überzeugen kann, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumhypersulfur zu einer von Zinksulfit in schwefliger Säure hinzufügt. Man mufs indefs, damit diese Operation gelinge, das Schwefelkalium nur tropfenweise hinzufügen, weil sich sonst Schwefel niederschlagen würde. Ein anderer noch sonderbarerer Versuch, um einleuchtend zu beweisen, dafs der entstehende Schwefel sich leicht mit einem schwefligsauren Salz verbindet, zu dem er nicht viel Verwandtschaft hat, besteht darin, dafs man einen Strom von Schwefelwasserstoff in wäfsrige schweflige Säure leitet, die schwefligsaures Zinkoxyd oder Eisenoxydul gelöst enthält. Beim Beginn der Operation zersetzen sich beide Säuren gegenseitig, Schwefel fällt nieder und Wasser wird gebildet. Ist die freie schweflige Säure zerstört, so entweicht der Schwefelwasstoff ohne andere Erscheinungen zu veranlassen, während dasselbe Gas einen weifsen, oder schwarzen Niederschlag von Schwefelmetall bewirkt, sobald es zu einer neutralen Auflösung von schwefligsaurem Zinkoxyd oder Eisenoxydul gelangt.

Zeit umzuschütteln. Es ist also nicht wahrscheinlich, dafs man auf diese Weise dahin gelange, unterschwefligsaures Zinkoxyd zu bereiten. Mehr oder weniger Erwärmung des Gemenges hat keinen besseren Erfolg; denn die Neigung der schwefligen Säure zur Verbindung mit Schwefel nimmt in dem schwefligsauren Zinkoxyd mit der Temperatur ab, da das unterschwefligsaure Zinkoxyd seinerseits bei gelinder Wärme in Schwefel und Sulfit zerfällt.

Wenn man, statt eine wäfsrige Lösung von schwefligsaurem Zinkoxyd anzuwenden, Schwefel digerirt mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes in flüssiger schwefliger Säure, so ist die Einwirkung keineswegs intensiv, sondern so schwach, dafs es einer ziemlich langen Zeit bedarf, ehe man die Bildung des unterschwefligsauren Salzes auf eine unzweideutige Weise nachzuweisen vermag.

Digitized by Google

Die Ursache der Bildung des Schwefels bei Lösung des Zinks in schwefliger Säure kann einer schwachen Reaction zwischen den Elementen der schwefligen Säure und des Schwefelzinks zugeschrieben werden. In der That wird diese letztere Verbindung durch schweflige Säure und durch Säuren überhaupt weniger angegriffen, als das Schwefeleisen, welches sich auch beständig auf der Oberfläche des in schweflige Säure getauchten Eisens bildet, und ebenfalls unter diesen Umständen unterschwefligsaures Salz erzeugt, aber keinen Schwefel ablagert. Im Gegentheil giebt das mit schwefliger Säure in Berührung stehende unterschwefligsaure Eisenoxydul Schwefel ab, was das unterschwefligsaure Zinkoxyd nicht thut. Es müfste also das Eisen viel eher als das Zink eine gewisse Menge Schwefel absetzen, wenn dieser sich nicht im Augenblick seiner Bildung in Bezug auf das schwefligsaure Eisenoxydul unter günstigeren Bedingungen befände als in Bezug auf das schwefligsaure Zinkoxyd. Und da diese Bedingungen mehr oder weniger günstig seyn können, je nach dem Temperatur- oder Concentrationsgrade der Flüssigkeit, je nach der Masse, mit welcher man operirt, so folgt, dafs selbst das Zink bei Einwirkung auf die schweflige Säure die Verbindung einer mehr oder weniger gröfseren Menge Schwefel veranlassen kann als das Schwefelzink bei seiner Auflösung abgiebt. Diefs bestätigte auch die Erfahrung, denn es blieben bald 0,006 Schwefel und 0,491 Zinkoxyd, bald 0,008 Schwefel und 0,436 Oxyd, bald 0,005 auf 0,503 und endlich 0,04 auf 0,567.

Alle diese Thatsachen beweisen folglich, dafs es allein die Bildung des Schwefelzinks ist, aus welchem das unterschwefligsaure Salz entspringt, und, wohl erwogen, kann dem nicht anders seyn, wenn man die Umstände berücksichtigt, unter welchen die unterschweflige Säure sich bildet. Sie mag auf nassem oder trocknem Wege, in directer oder indirecter Weise sich bilden, so

Digitized by Google

entsteht diese Verbindung immer vermöge der Eigenschaft der Basen, sich vorzugsweise mit den stärkeren Säuren zu vereinen, und, wenn sie kräftig genug sind, diese Säure zu erzeugen, sobald die zu ihrer Bildung nothwendigen Elemente vorhanden sind. So entstehen mehre Säuren, die sich nicht geradezu bilden können, unter Einfluſs einer starken Base, so erhält man, wenn man ein Gemenge von Alkali und Schwefel bei Ausschluſs der Luft erhitzt, ein Sulfat, und demgemäſs ein Sulfur; so bekommt man, in gleicher Weise mit einem schwefligsaurem Alkali operirend, dieselben Verbindungen aus demselben Grunde; so bildet sich nur schwefelsaures Alkali, wenn man bei Zutritt der Luft operirt; so entsteht, wenn ein Gemenge von schwefligsaurem Alkali und Schwefel bei Ausschluſs der Luft mäſsig erhitzt wird, immer aus demselben Grunde ein unterschwefligsaures Salz; so bildet sich, wenn eine wäſsrige Lösung von Bi-Sulfhydramid im Vacuo mittelst Wärme abgedampft wird, doppeltschwefelsaures und unterschwefligsaures Ammoniak.

$$2(AdH^2+2\ddot{S})+2\dot{H}=(AdH^4O+\ddot{S})+(AdH^4O+\ddot{S})$$

und nicht doppeltschwefligsaures:

$$2(AdH^2+2\ddot{S})+2\dot{H}=2(AdH^4O+2\ddot{S}).$$

So bildet sich beim Digeriren von Schwefel mit einer wäſsrigen Lösung von Alkali kein Sulfat, denn die Umstände zur Bildung der Schwefelsäure sind nicht günstig; es bedarf einer höheren Temperatur, damit sie aus den Elementen der Säure entstehe, die sich in der ersten Phase der Operation bildet. Es entspringt aus der Reaction dieses Metalloïds auf die Elemente des Alkalis ein Hyposulfit und ein Sulfur.

Ist aber die Basis nicht sehr kräftig, findet sie sich verbunden mit einer Säure, welche die zur Bildung einer stärkeren Säure erforderlichen Elemente einschlieſst, so bildet sich diese letztere nicht, wie vorhin, auf Kosten der Elemente dieser Säure; es bedarf *nothwendig* der Mitwirkung *eines Körpers* zu ihrer Bildung, und je

Digitized by Google

nachdem die Verwandtschaft weniger oder mehr grofs ist, wird die Verbindung direct oder indirect statthaben. So verwandelt sich ein schwefligsaures Salz von schwacher Base durch directe Verbindung mit Sauerstoff in ein schwefelsaures, wogegen diese Verbindung sich nur sehr langsam mit Schwefel vereint, obgleich beide sich unter den günstigsten Umständen befinden; allein die Verbindung geschieht leicht auf indirectem Wege, *vermöge einer gröfseren Verwandtschaft der unterschwefligen Säure mit der der schwefligen Säure zur Base des schwefligsauren Salzes.* So verbindet sich entstehender Schwefel mit der Säure des schwefligsauren Zinkoxyds und Eisenoxyduls, und es bildet sich durch gegenseitige Wirkung von schwefliger Säure aus Eisen oder Zink ein unterschwefligsaures Salz, wenn auch in der Flüssigkeit ein Ueberschufs von schwefliger Säure vorhanden ist.

Es ist also immer die Verbindung des Schwefels mit der schwefligen Säure, wodurch die unterschweflige Säure entsteht, vermöge einer gröfseren Verwandtschaft dieser letzteren zu den Basen. In der gegenseitigen Wirkung der Elemente der schwefligen Säure und der des Schwefelzinks, welches auf der Oberfläche des Zinks entsteht, geschieht die Reaction ebenfalls auf diese Weise, d. h. die vollständige Oxydation des Zinks auf Kosten der ganzen Sauerstoffmenge von einem Drittel der schwefligen Säure entspringt aus der Verbindung des gebildeten Oxyds mit zwei Dritteln der übrigen Säure des schwefligsauren Zinkoxyds; die Säure dieses Salzes und die eines anderen Aequivalents desselben Salzes verbinden sich alsdann mit dem entstehenden Schwefel und bilden unterschwefligsaures Salz:

$$\dot{Z}n\ddot{S} + (2\dot{Z}nS + 3\ddot{S}) = 3\dot{Z}n\ddot{S} + 3S = 3\dot{Z}n\ddot{S}.$$

Analogie und Erfahrung bestätigen also gleich gut diese Theorie. Alles stimmt harmonisch und führt zu gleichem Ziel. Handelt es sich um ein alkalisches Sulfur, anders als ein Protosulfur, so bildet sich durch Ver-

Digitized by Google

bindung des Sulfurs mit dem Sauerstoff ein unterschwefligsaures Salz, und diese Bildung geschieht im zweiten Intervall der ersten Phase der Operation:

$$RS^5 + 3O = \dot{R}\ddot{S} + 4S = \dot{R}\ddot{S} + 3S.$$

Wird man annehmen, dafs in diesem Falle das unterschwefligsaure Salz direct entstehe? Will man aber einen solchen Satz vertheidigen, mufs man vor Allem die Bildung der unterschwefligsauren Salze unter allen so eben bezeichneten Umständen aufsuchen, und überdiefs zeigen, dafs das Daseyn unterschwefligsaurer Salze von der Formel $\dot{R}\dot{S}$ möglich sey. Diefs ist aber nicht der Fall, denn, wenn man der Wirkung reinen Sauerstoffs eine Lösung von alkalischem Protosulfur aussetzt, das weder Sulfhydrat noch ein Sulfür von höherer Schwefelungsstufe als die erste enthält, so bildet sich nach der Bildung eines Sulfits nur ein neutrales Sulfat. Man hat gut suchen im Laufe der Operation, man findet kein Hyposulfit in der Flüssigkeit.

» Wir bemerken, — sagen die HH. Gay-Lussac und Welter [1]) — dafs die Sodasorten, wenigstens wenn sie nicht schlecht fabricirt sind, nur schwefligsaures Natron und kein unterschwefligsaures liefern. Wenigstens haben wir diefs so gefunden bei verschiedenen Proben Soda und Sodasalz aus der Fabrik des Herrn Dizé in St. Denis. Ueberrascht von diesem Resultat, denn die Sulfure verwandeln sich an der Luft gewöhnlich in Hyposulfite, haben wir vermuthet, die Abwesenheit des unterschwefligsauren Natrons rühre davon her, dafs die Soda in grofsem Ueberschufs gegen das Schwefelnatrium da war, dafs möglicherweise dieser Ueberschufs sich der Bildung des unterschwefligsauren Salzes widersetzte, und dafür die des schwefelsauren bedingte. Wirklich hat der Versuch diefs vollkommen bestätigt. Eine Lösung von Schwefelkalium mit grofsem Ueberschufs

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XIII p.* 212.

Digitized by Google

schufs an Kali, einige Zeit der Luft ausgesetzt, verwandelte sich in schwefligsaures Kali, ohne die geringste Spur von unterschwefligsaurem zu verrathen.«

Ehe mir die Beobachtungen dieser Gelehrten bekannt waren, hatte mir das Schwefelbarium analoge Erscheinungen dargeboten. Je nachdem ich dasselbe, frisch krystallisirt, wusch oder nicht, bildete sich schwefligsaurer oder unterschwefligsaurer Baryt einige Augenblicke nach der Trocknung; und da das nicht gewaschene Schwefelbarium, vorzüglich an den Rändern, eine strohgelbe Farbe zeigte, so schob ich die Bildung des unterschwefligsauren Baryts dem Daseyn von ein wenig Doppelt-Schwefelbarium zu. Diese Voraussetzung ist bestätigt durch Hrn. Rose, der gefunden hat, dafs das Schwefelbarium bei Auflösung in Wasser eine theilweise Zersetzung erleidet, und sich dabei bilden: Sulfhydrur, Oxysulfur und Hydrat-Oxyd, neben einer gewissen Menge *unveränderten Sulfurs* [1]).

Das Sulfhydrur des Baryts, als wenig lösbar, setzt sich also zwischen die nicht gewaschenen Krystalle des Sulfurs, des Oxy-Sulfurs und Hydrat-Oxyds, wandert beim Trocknen der Masse von da nach den Rändern derselben, und verwandelt sich daselbst anfangs in Bisulfur und dann in Hyposulfit.

Aus der Eigenschaft des Schwefelkaliums, sich unter Wärme-Entwicklung in Wasser zu lösen und eine alkalisch reagirende Flüssigkeit zu geben, schliefst Hr. H. Rose, dafs diese Verbindung gleich den Sulfuren von Barium, Strontium und Calcium, bei Berührung mit Wasser ein Oxyd und ein Schwefelwasserstoff-Sulfur gebe; und Alles läfst glauben, dafs es sich mit dem Schwefelnatrium eben so verhalte. Allein, weil ein Alkali, bei Einwirkung auf ein alkalisches Sulfhydrur dasselbe in Sulfur verwandelt, so folgt, dafs die Menge des sich bildenden Sulfhydrurs beschränkt seyn mufs durch die des

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LV S. 415.

Digitized by Google

Alkalis, welches zugleich entsteht. Fügt man also eine hinreichende Menge Alkali zu einer Lösung eines Einfach-Schwefel-Alkaliums, so wird die Bildung eines Sulfhydrurs verhindert. Setzt man eine solche Lösung der Wirkung von reinem Sauerstoff aus, so bildet sich nur ein Sulfit, denn es mangelt diesem Salze an Schwefel, um sich in Hyposulfit zu verwandeln. An der Luft dagegen wird sich, durch gleichzeitige Wirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure, ein Sulfit, ein Hyposulfit und ein Carbonat bilden, wenigstens wenn man nicht die von HH. Gay-Lussac und Welter genommene Vorsicht trifft, dem Sulfur einen grofsen Ueberschufs von Alkali hinzuzusetzen, um den Einflufs der Kohlensäure der Luft zu neutralisiren, und dadurch die Bildung eines Sulfhydrurs und mithin auch die eines Hyposulfits unmöglich zu machen.

Geht man von allen diesen Thatsachen zu den Ursachen zurück, und fragt sich: warum die Bildung der Sulfite der der Hyposulfite vorangehe, Zink und schweflige Säure nur erst nach Bildung von Schwefelzink unterschwefligsaures Zinkoxyd bilden, die Protosulfure bei Einwirkung von Sauerstoff keine Hyposulfite geben, die Sulfite sich leichter als die Hyposulfite an der Luft oxydiren, die unterschweflige Säure kräftiger sey als die schweflige, und die unterschweflige Säure wiederum in Schwefel und schweflige Säure zerfalle, sobald sie den ihr Daseyn bedingenden Einflüssen entzogen wird, — so gelangt man zu dem eben so natürlichen als einfachen Schlufs: *dafs diese Erscheinungen hervorgehen aus der Eigenschaft der schwefligen Säure, mit dem Schwefel eine der Schwefelsäure entsprechende Verbindung zu bilden.* Und weil jede Thatsache, für sich genommen, auf diese Eigenschaft der schwefligen Säure, mit dem Schwefel eine Verbindung ($SO^2 + S$) zu bilden, zurückzugehen

Digitized by Google

erlaubt, so folgt; dafs dieser Schlufs, gezogen aus der Gesammtheit aller darauf bezüglichen Thatsachen, richtig ist, und die unterschweflige Säure SO noch zu entdekken bleibt.

Aber aufser diesen Betrachtungen braucht man nur zu versuchen, sich die Bildung des Schwefels bei Oxydation der unterschwefligsauren Salze durch rauchende Salpetersäure zu erklären, um zu dem Schlufs zu gelangen, dafs die vermeintliche unterschweflige Säure keine besondere Oxydationsstufe des Schwefels ist, da man nicht annehmen kann, dafs eine Verbindung SO oder 2SO bei Oxydation auf Kosten irgend eines Körpers Schwefel abgebe.

Bei Beurtheilung der Hypothese des Hrn. Fehling über die Constitution der Hippursäure und bei Berücksichtigung der Producte der Reaction dieses Oxyds und des braunen Bleioxyds, sagt Berzelius, diese Reaction beweise, dafs die Benzoësäure nicht fertig gebildet in der Hippursäure vorhanden ist, weil schwerlich anzunehmen sey, dafs die Säure $C^{14}H^{10}O^3$ durch die oxydirende Wirkung des Bleihyperoxyds zurückgeführt werde auf $O^{14}H^{10}O^2$, oder einen Körper, den man im Benzamid als verbunden mit NH^2 angenommen hat [1]).

Die Hypothese über die Constitution der unterschwefligen Säure findet sich also auch durch Hrn. Berzelius's eigene Bemerkungen gerechtfertigt, und demnach ist die Säure S^2O^2 keine besondere Oxydationsstufe des Schwefels, sondern eine Verbindung, die ich *Oxysulfo-Schwefelsäure* (*Acide oxy-sulfo-sulfurique*) nennen und durch die Formel $\dot{S}$ bezeichnen werde [2]).

Diese Betrachtungen, zu welchen die Theorie der gegenseitigen Einwirkung von schwefliger Säure und Zink

1) Lehrbuch der Chemie, Bd. IX S. 430.

2) Hr. Pelouze bezeichnet mit dem Namen *Nitro-Schwefelsäure* das Product der Verbindung von Salpetersäure und schwefliger Säure.

Digitized by Google

oder Eisen Anlafs geben, beschränken sich nicht auf die Constitution der Säure, die unter Einfluſs dieser Körper entsteht; sie können sogar ausgedehnt werden auf die *einfach-geschwefelte Unterschwefelsäure* (*acide hyposulfurique monosulfuré*) des Hrn. Langlois, und die *doppelt-geschwefelte Unterschwefelsäure* (*acide hyposulfurique bisulfuré*) der HH. Fordos und Gélis. In der That haben beide, rücksichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, die gröfste Aehnlichkeit mit der Oxysulfo-Schwefelsäure; denn jene sowohl wie diese setzt Schwefel ab, wenn sie sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Wasser oder des von rauchender Salpetersäure oxydirt. Alle zersetzen sich, wenn sie durch den Sauerstoff von Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd oxydirt werden, und bilden zugleich Schwefelmetalle. Alle zerfallen bei mehr oder weniger hohen Temperatur: die beiden ersten in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel, und die letztere in Schwefel und schweflige Säure.

Aus diesen Eigenschaften scheint hervorzugehen, daſs diese beiden Säuren, gleich wie die Oxysulfo-Schwefelsäure, nicht als besondere Oxydationsstufen des Schwefels betrachtet werden können, sondern, wenn auch nicht auf identische, doch wenigstens auf analoge Weise als die letztere Säure zusammengesetzt seyn müssen.

Berücksichtigt man die Umstände, unter welchen die Säure des Hrn. Langlois sich erzeugt, so nimmt man augenblicklich gewahr, daſs die Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft oder des einer gewissen Menge Kali unumgänglich ist zur Bildung dieser Verbindung. Die Ursache dieser Bildung ist bisher unbekannt, und um sie zu errathen, kann man verschiedentlich muthmaſsen.

Allein das Princip, aus dem diese Benennung entspringt, ist nicht anwendbar auf die Verbindung $\dot{S}Cl^2$, welche die entsprechende von SCl^6 ist; und man darf erwarten, daſs es sich bald mit einer gewissen Anzahl anderer Verbindungen eben so verhalten werde.

Digitized by Google

Wenn man von der wohl festgestellten Thatsache ausgeht, dafs von zwei Säuren, deren Elemente vorhanden sind, die stärkere, unter gleichen Umständen, sich in Gegenwart einer kräftigen Base vorerst bildet, so kann man sich schon eine Idee machen von der Ursache des Entstehens der Verbindung S^3O^5, welche eine stärkere ist als die Oxysulfo-Schwefelsäure. Allein da diese Verbindung keine besondere Oxydationsstufe des Schwefels ist, so mufs sie gebildet worden seyn entweder durch Verbindung dieses Metalloïds mit Unterschwefelsäure oder durch die von Oxysulfo-Schwefelsäure mit Schwefelsäure. Die erste Hypothese steht im Widerspruch mit dem Daseyn der Verbindung $\dot{S}$. Die schönsten Analogien widerstreben überdiefs, dafs man sie in Betracht nehme. Nimmt man dagegen an, diese Säure bilde sich aus der Verbindung der eben entstehenden Säuren $\dot{S}$ und $\ddot{S}$, so ist man im Stande sich Rechenschaft zu geben von der Ursache, die sie erzeugt, und von den Erscheinungen, die ihre Bildung begleiten; und man kann sich überdiefs eine Idee machen von dem Unterschiede, der hinsichtlich der Stabilität zwischen der einfach-geschwefelten Unterschwefelsäure und der Oxysulfo-Schwefelsäure vorhanden ist; diese steht zu jener in einem beinahe analogen Verhältnifs wie die Antimonsäure zur antimonigen [1]).

1) Eben so wie mehre Oxyde unter Einfluſs der Wärme sich umwándeln in intermediäre Oxyde, die man als Salzverbindungen betrachtet, eben so auch giebt die Antimonsäure unter Einfluſs desselben Agens Sauerstoff ab, und verwandelt sich in eine Verbindung (antimonige Säure), welche der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft als analog diesen intermediären Oxyden zusammengesetzt zu betrachten erlaubt:

$$2Sb^2O^5 - 2O = (Sb^2O^3 + Sb^2O^5).$$

In der That ist die antimonige Säure stabiler als die beiden sie zusammensetzenden binären Verbindungen, denn die eine ist durch bloſse Wärme zersetzbar, und wenn man versucht das Antimonoxyd

Digitized by Google

Vielleicht sagt man, das antimonsaure Antimonoxyd verdanke sein Daseyn der Eigenschaft des Antimonoxyds, gegen starke Säuren die Rolle einer Basis zu spielen.

zu reduciren, kostet es weniger Mühe als wenn man die antimonige Säure in den metallischen Zustand versetzen soll.

Wie mehre ihm nahestehende Metalle bildet das Antimon mit Sauerstoff ein intermediäres Oxyd (antimonige Säure), welches weit löslicher ist in Wasser als das Oxyd und die Antimonsäure, welche fast unlöslich sind.

Bisher hat man sich das Antimonsuperchlorür nicht anders verschaffen können als durch Auflösung des entsprechenden Oxyds in Chlorwasserstoffsäure. Wenn diese Lösung die Verbindung Sb^2Cl^4 enthält, so mufs sie, wie die des Antimonoxyds, das Goldchlorid reduciren, um sich in Antimonchlorid zu verwandeln; wenn aber keine Reaction erfolgt, mufs das Antimonsuperchlorür ebenso wie die entsprechende Säure sehr stabil seyn, und folglich die Zusammensetzung ausgedrückt werden können durch $(Sb^2Cl^3 + Sb^2Cl^5)$. Aber bei dem Versuche, durch dieses Mittel ein Gemenge von zwei Antimonchlorüren quantitativ zu bestimmen, hat Hr. Levol beobachtet, dafs eine Lösung von antimoniger Säure in Chlorwasserstoffsäure das Gold nicht fällt.

Derselbe Chemiker hat beobachtet, dafs, wenn man Zinn und Antimon, jedes für sich, mit hinlänglich concentrirter Salpetersäure behandelt, so lange sich noch eine Reaction äufsert, man darauf das Ganze vermengt und mäfsig erwärmt, sich abermals rothe Dämpfe entwickeln, während das weifse Pulver gelb wird. Hr. Levol schreibt diese Erscheinung der Verbindung zu, welche das Zinnoxyd mit der Säure von der Zusammensetzung $(Sb^2O^3 + Sb^2O^5)$ eingehe, woraus freies Antimonoxyd entspringt, das von der Salpetersäure abermals angegriffen wird (*Ann. de chim. et de phys, T. I p.* 504).

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die grofse Analogie des Arseniks mit dem Antimon, und die besonderen Eigenschaften der antimonigen Säure, sind eben so viel Argumente gegen die Hypothese, welche dieses Oxyd als eine eigene Oxydationsstufe betrachtet. Ohne Zweifel müfste *a priori* bewiesen werden, dafs die antimonige Säure zerlegbar ist in Antimonoxyd und Antimonsäure, ehe man annimmt, dafs diese die Bestandtheile jener Verbindung sind. Aber wie bekannt hat Hr. Mitscherlich schon vor längerer Zeit gefunden, dafs die antimonige Säure durch Wirkung der Alkalien zersetzt wird, und dabei unterantimonigsaure und antimonsaure Salze entstehen. Noch mehr, das saure weinsaure Kali bewirkt die Zersetzung derselben unter Bildung zweier Arten von Brechweinsteinen, und die unkrystallisirbare

Digitized by Google

Allein dieser Einwurf kann beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft kein Gewicht haben, weil man mehre Verbindungen kennt, die niemals die Rolle einer eigentlichen Basis spielen und defsungeachtet sich mit einander verbinden. Dergleichen sind unter andern: die arsenige Säure, die Molybdänsäure, die Oxychloro-Schwefelsäure u. s. w., welche fähig sind, mit der Schwefelsäure die Verbindungen zu bilden:

($\ddot{S}\,Cl + \ddot{S}$) gefunden von Hrn. H. Rose [1])
($\ddot{M}o + \ddot{S}$) + $\dot{H}$ - - - Anderson [2])
($\ddot{A}r + \ddot{S}$) - - - Schafhäutl [3]).

Um endlich zu wissen, ob die Verbindung ($\ddot{S} + \ddot{S}$) sich unter Umständen zu bilden vermöge, ähnlich denen, unter welchen die Säuren der HH. Anderson und Schafhäutl entstehen, fügte ich verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zu einer Lösung von oxysulfo-schwefelsaurem Zinkoxyd, und als am andern Morgen der Schwefel sich

Substanz, welche in der Mutterlauge des Brechweinsteins zurückbleibt, ist, nach Hrn. Mitscherlich's Versuchen, eine Verbindung von Antimonsäure und saurem weinsaurem Kali (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIX S. 411).

Aus allen diesen Thatsachen ist der Schlufs erlaubt, dafs die Verbindung Sb^2O^4 nicht existirt, und das die sogenannte antimonige Säure nichts anderes ist als eine Verbindung von zwei Verbindungen, entsprechend den beiden Sauerstoffsäuren des Arseniks. Es mufs also das Antimonoxyd in der Liste der chemischen Nomenclatur den Platz der antimonigen Säure einnehmen, jedesmal wenn es als Säure auftritt. Eben so existirt die Verbindung Sb^2S^4 nicht, und es mufs also die erste Schwefelungsstufe des Antimons, als das Entsprechende der sulfarsenigen Säure, mit dem Namen sulfantimonige Säure belegt werden.

Es ist jetzt leicht zu begreifen, woher es kommt, dafs von den Verbindungen des Schwefels mit dem Antimon die erste Stufe die wichtigste Rolle in der Natur spielt.

1) Berzelius, Jahresbericht, 1841, S. 35.

2) Ebendaselbst, 1843, S. 91.

3) *L'Institut*, 1840, *p.* 356.

Digitized by Google

abgesetzt hatte, und die Flüssigkeit weder mit verdünnter Schwefelsäure noch mit Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag mehr gab, behandelte ich sie mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Schwefelsilber erfolgte. Dieselben Erscheinungen zeigten die Oxysulfosulfate von Eisenoxydul und Natron. Wenn man dagegen diese Salze mit verdünnter Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure behandelt, erhält man keinen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, selbst nicht in vier und zwanzig Stunden.

Aus diesen Thatsachen hatte ich anfangs den Schluſs gezogen, daſs die Säure des Hrn. Langlois sich durch Verbindung der Schwefelsäure mit der Oxysulfo-Schwefelsäure bilden könne. Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich aber wahrgenommen, daſs eine Lösung von oxysulfo-schwefelsaurem Zinkoxyd, behandelt mit einem Ueberschuſs von verdünnter Schwefelsäure, nach vier und zwanzig Stunden keinen schwärzlichen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd giebt, wenn man zuvor Phosphorsäure hinzugesetzt hat, so daſs dieser Gegenstand ausgedehntere Untersuchungen erfordert, um auszumitteln, ob die neue Säure sich durch Wirkung einer anderen Säure als die Schwefelsäure auf die Oxysulfo-Schwefelsäure bilden könne.

Allein selbst wenn man zu einem solchen Resultat gelangte, bliebe immer zu beweisen, daſs der aus den obigen Versuchen gezogene Schluſs nicht richtig sey. Dieſs scheint dadurch allein recht schwierig zu seyn, daſs man die Umstände, unter welchen diese Säure sich zu bilden vermag, noch nicht zu ermitteln versteht. In der That giebt es Fälle, wo diese Säure aus der Zersetzung der Oxysulfo-Schwefelsäure entsteht; in andern Fällen ist es vielmehr die Säure $\dot{S}\,\dot{S}$, in noch andern die $\dot{S}$, welche sich bildet.

Läſst man Einfach-Schwefeleisen auf eine wäſsrige Lösung von schwefliger Säure wirken, und dampft die

Digitized by Google

vom gebildeten Schwefel abgegossene Flüssigkeit im Vacuo ab, so erhält man ein krystallisirtes Eisenoxydulsalz, das mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure keinen Schwefel giebt, aber mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Schwefelsilber liefert, und mit concentrirter Schwefelsäure Schwefel absetzt. Diese Kennzeichen beweisen, dafs die Säure $\dot{S}\,\ddot{S}$ das wesentliche Product der Reaction ist:

$$FeS+3\ddot{S}=(\dot{F}e+\dot{S}\,\ddot{S})+S.$$

Taucht man dagegen in eine wäfsrige Lösung von schwefliger Säure Eisenplatten, die mit einer dünnen Schicht Schwefeleisen überzogen sind, so bildet sich durch die Reaction dieser Säure oxysulfo-schwefelsaures Eisenoxydul nebst Schwefel, und letzterer erzeugt eine neue Menge dieses Salzes mit einem Viertel des Sulfits, welches durch die desoxydirende Wirkung des Eisens gebildet ist:

$$2FeS+3\ddot{S}=2\dot{F}e\ddot{S}+S.$$

Das Einfach-Schwefeleisen also erzeugt mit schwefliger Säure entweder $\dot{S}\,\ddot{S}$ oder $\ddot{S}$, je nachdem es aufser oder unter Einflufs eines andern galvanischen Stroms ist, als der, welcher aus der gegenseitigen Wirkung des Sulfurs und der Säure entspringt. Im ersten Fall giebt es ein, im zweiten zwei Molecüle Einfach-Schwefeleisen, deren Elemente unter dem gegenseitigen Einflufs von drei Molecülen schwefliger Säure in Thätigkeit gesetzt sind. In dem einen ist die Desoxydation eines Aequivalents schwefliger Säure vollständig in Folge einer sehr energischen Action:

$$2FeS+3\ddot{S}=2\dot{F}e\ddot{S}+3S=2\dot{F}e\ddot{S}+S.$$

In dem andern ist die Zersetzung, wegen einer weniger starken chemischen Action, nur partiell:

$$FeS+3\ddot{S}=(\dot{F}e\ddot{S}+\dot{S}+\ddot{S})+S.$$

Und da die Elemente der Verbindung $\dot{S}$ in diesem

Digitized by Google

Falle dem Streben der Säure des schwefligsauren Zinkoxyds und dem der freien schwefligen Säure, die stärkeren Säuren $\ddot{S}$, $\dot{\ddot{S}}$ und $\ddot{S}\ddot{S}$ zu bilden, unterworfen sind, so folgt, dafs die wahre unterschweflige Säure so vielen Einflüssen nicht zu widerstehen vermag, und, gemäfs den Hypothesen über die Zusammensetzung der Säuren $\dot{\ddot{S}}$ und $\dot{\ddot{S}}\ddot{S}$, die Verbindung bildet:

$$(\dot{F}e\ddot{S}+\dot{S}+\ddot{S})=(\dot{F}e+\dot{\ddot{S}}\ddot{S}).$$

Das Schwefelzink bietet dieselben Erscheinungen dar.

Anlangend die Säure der HH. Fordos und Gélis, die man eben so wenig als eine eigene Oxydationsstufe des Schwefels betrachten kann, so wird es wahrscheinlich, dafs auch sie gebildet ist durch die Verbindung von Schwefelsäure mit einer Säure, welche die Analogie erlaubt als ein Bisulfur des Radicals $\ddot{S}$ zu betrachten. Die doppelt-geschwefelte Unterschwefelsäure wäre hienach eine Verbindung von doppelt-geschwefelter schwefliger Säure und Schwefelsäure:

$$S^4O^5=(\ddot{\ddot{S}}+\ddot{S}),$$

eine wohl viel wahrscheinlichere Hypothese als die, welche diese Säure als eine Verbindung von Schwefel und Unterschwefelsäure betrachtet, weil diese letztere Säure nicht, wie die schweflige Säure, die Rolle des Radicals spielt. Sie bietet überdiefs den Vortheil dar, dafs sie zu einer befriedigenden Erklärung der Entstehung der neuen gepaarten Säure führt. In der That, beim Anblick der folgenden Gleichung:

$$2\dot{N}a\dot{\ddot{S}}+\dot{J}o=\dot{N}a\dot{J}o+(\dot{N}a\dot{\ddot{S}}+\dot{\ddot{S}}+O)=\dot{N}a\dot{J}o+(\dot{N}a+\dot{\ddot{\ddot{S}}}\ddot{S})$$

bemerkt man, dafs der entstehende Sauerstoff, als mehr Verwandtschaft zum zusammengesetzten Radical der Oxysulfo-Schwefelsäure habend als der Schwefel, diesen letzteren verdrängt und ihn in die günstigsten Umstände zu seiner Verbindung mit dem oxysulfo-schwefelsauren Natron versetzt. Daraus entspringen die Verbindungen

Digitized by Google

$\dot{Na}\ddot{S}''$ und $\ddot{S}$, welche sich mit einander vereinen und das Salz $(\dot{Na} + \ddot{S}''\ddot{S})$ bilden.

Man sieht, dafs diese Erklärung sich auf dieselben Grundsätze stützt, auf welchen alle vorhergehenden beruhen.

(Schlufs im nächsten Heft.)

IV. *Ueber Siedpunktsregelmäfsigkeiten und daraus abgeleitete Folgerungen, so wie über die Theorie der specifischen Volume der Flüssigkeiten; von Hermann Kopp.*

Ich habe im Jahre 1841 (in diesen Annalen, Bd. LIV S. 207, weitläufiger in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXI S. 86 ff. und 185 ff.) auf Regelmäfsigkeiten in den Siedpunkten analoger Verbindungen aufmerksam gemacht. Ich theilte hier Belege dafür mit, dafs analoge Verbindungen bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz auch gleiche Siedpunktsdifferenz zeigen, und dafs bei solchen Körpern die Veränderung des Siedpunkts der Veränderung der atomistischen Zusammensetzung proportionirt sey.

Es wurde die Existenz dieser Regelmäfsigkeit, gegen das Ende des vorigen Jahres, von Schröder bestritten, in seiner Schrift: »die Molecularvolume u. s. w.« (Mannheim 1843, S. 152). — Ich vertheidigte meine Ansicht in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie« (Braunschweig 1844, S. 131 ff.). Diese letztere Schrift hatte nicht die Mittheilung neuer Forschungen, sondern nur die Vertheidigung schon früher als richtig erkannter Sätze, die Zurückweisung einer verderblichen Richtung, die Widerlegung unrichtiger Ansichten, und die Abwehr persön-

Digitized by Google

licher Angriffe [1]) zum Zweck. Was sich mir damals über die Zusammensetzung zwischen der chemischen Constitution und dem Siedpunkt weiter ergeben hatte, stellte ich deshalb in einer besonderen Abhandlung (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 128 bis 144) zusammen.

Diese letztere Abhandlung konnte Schröder nicht berücksichtigen, als er seine neue Schrift: »Die Siedhitze der chemischen Verbindungen u. s. w.« (Mannheim 1844) ausarbeitete, welche bald nach der Publication jener Abhandlung erschien [2]). In dieser Schrift hat Schröder die Existenz der Regelmäfsigkeit, welche ich gefunden hatte, im Wesentlichen anerkannt; er bringt hier neue Beweise dafür bei, bestreitet indefs meine Ansichten auch theilweise, und stellt dagegen neue auf; endlich zieht er hier Folgerungen, deren Beweis für die Wissenschaft von dem gröfsten Interesse seyn würde.

Ein Auszug aus dieser Schrift ist in diesen Annalen, Bd. 62 S. 184 und 337, erschienen. Die Resultate der Folgerungen sind hier mit gröfserer Zuversicht hingestellt, als in der Schrift selbst, sie sind allen jetzt ge-

1) Es ist hier nicht der Ort, den letzten Gegenstand zu besprechen; nur bin ich mir schuldig, bezüglich dessen, was Schröder in der Vorrede zu seiner neuen Schrift: „Die Siedhitze u. s. w." (Mannheim 1844, S. VIII und IX) sagt, auf die Vorrede zu meinen „Bemerkungen zur Volumtheorie und auf das Urtheil unbefangener Richter (vergl. Jolly's Kritik von Schröder's Schrift: „Die Molecularvolume etc." in den Heidelberger Jahrbüchern, 1844, No. 44 und 45) zu verweisen.

2) Das nahe zusammentreffende Erscheinen dieser beiden Arbeiten, welche wesentlich dieselben Gegenstände behandeln, veranlafst mich zu folgenden Angaben. Die Resultate meiner Abhandlung trug ich bereits im Anfang des Jahres 1844 den hiesigen (Giefsen) Chemikern vor; meine Abhandlung selbst lag im März 1844 der Redaction der Annalen der Chemie und Physik vor; sie wurde im Mai gedruckt und im Junius publicirt. Die Vorrede zu Schröder's Schrift ist vom Mai datirt, eben so sein Auszug in diesen Annalen (Bd. LXII S. 184).

Digitized by Google

hegten Ansichten so widersprechend, dafs Mancher wohl daraus einen Schlufs auf die ganze Arbeit ziehen möchte, welchen ein aufmerksames Studium derselben nicht rechtfertigt. Viele unhaltbare theoretische Folgerungen sind hier nämlich aus einigen empirischen Wahrnehmungen gezogen, welche alle Aufmerksamkeit verdienen. — Wenn ich hier diese Wahrnehmungen von jenen Folgerungen zu trennen versuche und beide discutire, so glaube ich damit eine Verständigung in Hinsicht der Punkte, wo die Ansichten abweichend sind, zu befördern, und zur Consolidirung eines Theils der Naturwissenschaften beizutragen, der noch wenig ausgebildet ist, und wo eine sorgsame Beleuchtung alles neu Proponirten nur von Nutzen seyn kann.

Für das Verständnifs des Folgenden ist zuerst nöthig anzugeben, ob und in wiefern Schröder's ganze Beobachtungsweise von derjenigen abweiche, durch welche geführt ich eine Regelmäfsigkeit in den Siedpunkten analoger Verbindungen auffand.

Der Gang meiner Untersuchungen war, die Siedpunkte solcher Körper, welche die Chemie jetzt als analoge erkennen läfst, zu vergleichen. Auf diese Weise fand ich für mehrere Reihen analoger Verbindungen, dafs gleiche Differenz der Zusammensetzung mit gleicher Differenz der Siedpunkte verbunden ist. Was die Chemie jetzt an Resultaten über die Analogie von Verbindungen gewonnen hat, war mein Ausgangspunkt.

In Schröder's Arbeit ist die Betrachtungsweise eine andere. Er vergleicht alle Körper, die ihm, ihrer empirischen Atomconstitution nach (und mit Rücksicht auf die Condensation im Gaszustand, wie wir weiter unten besprechen werden), vergleichbar scheinen, ohne dafs berücksichtigt wird, ob sie nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse analog sind, oder nicht. Diejenigen Verbindungen, welche ihm bei gleicher Differenz der atomistischen Zusammensetzung gleiche Siedpunktsdifferenzen

Digitized by Google

ergeben, erklärt er für analog hinsichtlich ihrer rationellen Zusammensetzung (in Bezug darauf, wie die Elemente in ihnen zu näheren Bestandtheilen geordnet sind), in sofern wenigstens, als er meint, die Gleichheit der Siedpunktsdifferenz zeige bei ihnen an, dafs die Differenz der Zusammensetzung auf dem Verluste oder Gewinnste, oder der gleichen Veränderung desselben näheren Bestandtheils beruhe. Wo bei gleicher Differenz der atomistischen Zusammensetzung eine gleiche Siedpunktsdifferenz nicht statt hat, da meint Schröder, die Substanzen seyen nicht analog hinsichtlich ihrer rationellen Constitution, wenn auch die sonst in der Chemie gewonnenen Resultate eine Analogie für sie aufser Zweifel setzen. Er nimmt alsdann die rationelle Zusammensetzung anders an, als es die chemischen Reactionen wahrscheinlich machen, nur darauf hin, dafs seine Annahme seinen Deutungen der Siedpunktsbeobachtungen entspreche. — Auf diese Art lassen sich allerdings alle Siedpunktsbeobachtungen, auch die falschen, sehr genau berechnen, aber den Erklärungen für die anderen Eigenschaften der Körper wird damit widersprochen, ohne dafs eine bessere oder nur irgend eine Erklärung in dieser Beziehung gegeben würde.

Eine Entscheidung auszusprechen, welche von diesen beiden Betrachtungsweisen oder Richtungen die sicherere ist, kommt mir nicht zu. Für die erstere Richtung werden sich gewifs Fälle ergeben, wo die Rechnung nach den Gesetzen, die sie zur Zeit erkannt hat, nicht ganz genau mit den Beobachtungen übereinstimmt; es werden sich Fälle ergeben, die zu neuen Forschungen Anlafs bieten, welche eben so nüchterne Bearbeitung fordern. Aber diese Richtung wird immer mit der Chemie in Einklang stehen, sie wird wenigstens in der Wissenschaft keine Reform vornehmen wollen, bis sie darin Bürgerrecht erlangt hat, bis sie an dem zu Recht bestehenden gezeigt hat, dafs ihr Stimmrecht zusteht. Die andere Richtung kann sich mit jeder beliebigen Beobachtung in

Digitized by Google

Uebereinstimmung setzen, und löst die schwierigsten Probleme mit einer Leichtigkeit, die alle Erwartungen übertrifft; aber die Uebereinstimmung ist erkünstelt, und die Lösungen bestehen in Zirkelschlüssen und ungerechtfertigten Annahmen. — Die erstere Richtung ist fähig, durch Berichtigungen erweitert zu werden; die andere mufs sogleich bei ihrem ersten Auftreten durch Berichtigungen beschränkt werden.

Es ist das Letzte in hohem Grade der Fall bei den Ansichten, welche Schröder in seiner Schrift: »Die Siedhitze u. s. w.«, und in diesen Ann. Bd. LXII S. 184 ff. und S. 337 ff., ausgesprochen hat. Dafs diefs der Fall ist, dafs er aber auch einige wichtige empirische Wahrnehmungen gemacht hat, wird das Folgende darthun.

Die erste interessante und neue Wahrnehmung Schröder's ist, dafs nicht nur analoge Paare von Substanzen, bei gleicher Differenz in der Zusammensetzung, gleiche Differenz des Siedpunkts zeigen, sondern dafs diefs auch oft bei solchen Paaren von Verbindungen der Fall ist, welche nach ihren Reactionen und allen bisher darüber erkannten nicht analog sind (keine gleiche Verschiedenheit der rationellen Zusammensetzung haben).

Ich habe früher gezeigt, dafs alle Alkoholarten um 40° niedriger sieden, als die aus ihnen entstehenden Säurehydrate. Jede Alkoholart enthält in ihrer Formel H_4 mehr, und O_2 weniger, als das entsprechende Säurehydrat. Nun hat Schröder gefunden, dafs auch das Camphogen, welches H_4 mehr und O_2 weniger enthält, als das Cuminol, um 40° niedriger siedet, als dieses, und dafs bei Menthen und Campher ganz dasselbe stattfindet. Aber Camphogen und Cuminol, Menthen und Campher zeigen keine chemische Analogie mit Holzgeist und Ameisensäurehydrat, Alkohol und Essigsäurehydrat, Amyloxydhydrat und Valeriansäurehydrat, und doch ist bei gleicher Differenz der Zusammensetzung für jedes Paar die Siedpunktsdifferenz dieselbe.

Wir werden weiter unten betrachten, welche Fol-

Digitized by Google

gerungen sich hieraus ziehen lassen. Schröder'n gelang es indefs, da er alle Verbindungen, ohne Rücksicht auf chemische Analogie, mit einander verglich (während ich mich, den Plan meiner Arbeit gemäfs, auf solche beschränken mufste, für welche chemische Analogie nachgewiesen ist), eine gröfsere Anzahl von Siedpunktsdifferenzen, welche bestimmten Zusammensetzungsdifferenzen entsprechen, zu ermitteln.

Eine solche Erweiterung der von mir aufgefundenen Regelmäfsigkeit ist, schon als empirische Wahrnehmung, sehr wichtig. Schröder hat noch eine andere hinzugefügt, welche gleichfalls alle Aufmerksamkeit verdient.

Der Zusammenhang zwischen gleicher Differenz der atomistischen Constitution und der Siedpunkte wurde gefunden, indem man die Formeln für die Verbindungen so annahm, wie sie die Chemie als die wahrscheinlichste ergeben hat. Schröder hat nun Vergleichungen der Art zwischen den atomistischen Formeln und den Siedpunkten noch ausgedehnt, indem er zeigte, dafs die auf dem ersteren Wege ermittelten Constanzen in den Siedpunktsdifferenzen sich wiederfinden, wenn man die Atomgewichte einiger Substanzen verdoppelt, wenn man die Formel von zwei Atomen einiger Verbindungen mit der Formel Eines Atoms anderer Verbindungen vergleicht.

Die Formeln der Alkoholarten enthalten H_4 mehr und O_2 weniger als die Formeln der entsprechenden Säurehydrate; die ersteren sieden um 40° niedriger als die letzteren. Die Formel von 2 Atomen Aether

$$(2\times C_4H_{10}O = C_8H_{20}O_2)$$

enthält H_4 mehr und O_2 weniger als die Formel von 1 Atom Essigäther, und der Aether siedet um nahe 40° niedriger als der Essigäther.

So fand Schröder die Constanz in den Siedpunktsdifferenzen noch in vielen Fällen wieder, indem er die Atomgewichte doppelt nahm, die Formel für 2 Atome

von

Digitized by Google

von ihnen zur Vergleichung benutzte. Die Zahl der für ihn vergleichbaren Substanzen wurde damit zugleich vergrößert, und er konnte auf diese Art noch verschiedene Siedpunktsdifferenzen ermitteln, welche bei bestimmten Zusammensetzungsdifferenzen sich zeigen. Ich brauche diese Ermittlungen hier nicht aufzuzählen, da eine Besprechung des Princips, auf welches hin er eine solche Verdopplung mancher Formeln und Atomgewichte vornahm, viel wichtiger ist.

Bei meinen ersten Vergleichungen der Siedpunkte analoger Körper hob ich den Einfluss der Condensation im Gaszustand (d. h. wie viel Volume 1 Atomgewicht einer Verbindung im Gaszustand einnimmt) nicht genug hervor; auf die Nothwendigkeit, sie zu berücksichtigen, machte ich in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie« aufmerksam, und meine Ansichten darüber sind ausführlicher in dem L. Band der Annalen der Chemie und Pharmacie, S. 138 ff., entwickelt. Sie weichen von denen, welche Schröder jetzt aufgestellt hat, ab, und ich muss hervorheben, was für und was gegen jede Ansicht spricht.

Meine Ansicht ging dahin, dass bei analogen Verbindungen, wenn auch verschiedene Paare derselben verschiedene Condensation haben, gleicher Differenz der Zusammensetzung doch immer gleiche Siedpunktsdifferenz entspricht; dass z. B. die Aethylverbindungen 19° höher sieden als die entsprechenden Methylverbindungen, mag man nun Aethyl- und Methylverbindungen vergleichen, die im Gaszustand auf 4 Volum condensirt sind, oder solche, die im Gaszustand auf 2 Vol. condensirt sind.

Diese Ansicht war nicht ohne triftige Erfahrungsgründe angenommen. — Dass die correspondirenden Aethyl- und Methylverbindungen, welche im Gaszustande auf 4 Volume condensirt sind, bei einer Zusammensetzungsdifferenz $= C_2 H_4$ eine Siedpunktsdifferenz von etwa 19° zeigen, steht fest. Beobachtungen an mehreren Aethyl-

Digitized by Google

und Methylverbindungen, welche im Gaszustande auf 2 Volume condensirt sind (wie oxalsaures und bernsteinsaures Aethyl- und Methyloxyd) ergeben nun ganz dieselbe Differenz, 19° etwa, für diese, welche, nach den jetzt für sie als gültig anerkannten Formeln, sich gleichfalls in ihrer Zusammensetzung um $C_2 H_4$ unterscheiden.

Schröder ist hingegen der Ansicht, dafs man die Siedpunkte und die Formeln organischer Verbindungen nur vergleichen könne, wenn man die letztere so schreibt, dafs dem durch sie ausgedrückten Atomgewicht eine Condensation auf 4 Volume im Gaszustand entspreche. Die Formel des Aethers, $C_4 H_{10} O$, wonach diese Verbindung im Gaszustand auf 4 Volume condensirt wäre, verdoppelt Schröder zu $C_8 H_{20} O_2$, um sie, seiner Ansicht nach, mit den Formeln der meisten andern Substanzen vergleichbar zu machen.

Mehrere Beobachtungen scheinen diese Ansicht Schröder's zu bestätigen, andere scheinen aber auch bestimmt dagegen zu sprechen, und diese sind von ihm nicht genug berücksichtigt worden.

Ist meine Ansicht die richtige, so müfste die Siedpunktsdifferenz zwischen Methyloxyd und Aethyloxyd, Methylsulfid und Aethylsulfid, oxalsaurem Aethyloxyd und oxalsaurem Methyloxyd, bernsteinsaurem Aethyloxyd und bernsteinsaurem Methyloxyd (Substanzen, für welche die bisher für sie angenommenen Formeln eine Condensation auf 2 Volume im Gaszustand ausdrücken) dieselbe seyn, wie die zwischen essigsaurem Aethyloxyd und essigsaurem Methyloxyd (welche im Gaszustand auf 4 Volume condensirt sind) u. s. w. Die Beobachtungen bestätigen dieſs für die oxalsauren und bernsteinsauren Verbindungen, aber nicht für die Oxyde und Sulfide, wofern die (zum Theil etwas unbestimmten) Angaben für diese völlig richtig sind.

Ist Schröder's Ansicht die richtige, so mufs für die ersteren Verbindungen (Aethyl- und Methyloxyd u. s. w.)

Digitized by Google

die Siedpunktsdifferenz doppelt so grofs seyn, als für die letzteren (essigsaures Aethyl- und Methyloxyd u. s. w.). Denn indem, nach seiner Ansicht, die Formeln der ersteren verdoppelt werden müssen, so dafs auch sie einer Condensation auf 4 Volume im Gaszustand entsprechen, wird auch die Differenz der Zusammensetzung verdoppelt. Aethyl- und Methyloxyd schreibt Schröder nicht $C_4H_{10}O$ und C_2H_6O, sondern $C_8H_{20}O_2$ und $C_4H_{12}O_2$. Die Differenz der Zusammensetzung ist somit nach ihm bei dieser und bei allen Aethyl- und Methylverbindungen, die man bisher als im Gaszustand auf 2 Volume condensirt betrachtete, $=2\times C_2H_4$, während sie bei den im Gaszustande auf 4 Volume condensirten $=C_2H_4$ ist; und die Siedpunktsdifferenz zwischen Aethyl- und Methyloxyd, Aethyl- und Methylsulfid, oxalsaurem und bernsteinsaurem Aethyl- und Methyloxyd mufs, nach ihm, doppelt so grofs seyn, als die zwischen essigsaurem Aethyl- und Methyloxyd. — Die Beobachtungen bestätigen ihm dieſs bei den Oxyden und Sulfiden, und sie widerlegen es bei den oxalsauren und bernsteinsauren Verbindungen.

Für beide Ansichten sprechen also Beobachtungen, und so lange einzelne von diesen nicht als unrichtig nachgewiesen sind, läfst sich für keine Ansicht mit Bestimmtheit entscheiden, läfst sich nicht absprechen, ob mit gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Siedpunktsdifferenz nur dann verbunden sey, wenn alle Formeln eine Condensation auf 4 Vol. im Gaszustand ausdrücken, oder ob, wie ich es annahm, bei analogen Verbindungen, deren Formeln eine Condensation auf 2 Vol. ausdrücken, derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Siedpunktdifferenz entspreche, wie bei analogen Verbindungen, deren Formeln eine Condensation auf 4 Vol. ausdrücken. Die letzte Ansicht hat das für sich, dafs nach ihr die Formeln ungeändert so bleiben, wie sie die rein chemischen Untersuchungen jetzt als die wahrscheinlichsten hingestellt ha-

Digitized by Google

ben; Schröder's Ansicht hat dagegen das für sich, dafs sie durch die Verdopplung der Formeln, wie schon oben gezeigt wurde, Regelmäfsigkeiten in den Siedpunktsdifferenzen da wiederfindet, wo sie ohne seine Voraussetzung sich nicht nachweisen lassen; doch widersprechen auch seiner Ansicht Beobachtungen, was auch Schröder selbst einsieht, wie er denn z. B. S. 133 seiner Schrift meint, das oxalsaure Methyloxyd sey entweder nicht die Verbindung, für welche sie gehalten werde, oder ihre Siedhitze falsch bestimmt. Die erstere Muthmafsung Schröder's widerlegen die chemischen Eigenschaften; der zweiten steht entgegen, dafs die Siedpunktsbestimmung mit einer andern, gleichfalls von den Beobachtungen unterstützten, Ansicht vollkommen in Einklang steht. Ein ähnliches Urtheil müfste Schröder über das bernsteinsaure Methyloxyd fällen, welches ich jedoch in seiner Schrift in dieser Beziehung nicht besprochen finde.

Ständen Schröder's Ansicht keine Beobachtungen entgegen, so wäre dargelegt, dafs zur Vergleichung der Siedpunkte die Formeln immer so geschrieben werden müssen, dafs sie einer Condensation auf 4 Volume im Gaszustand entsprechen. (Das Essigsäurehydrat ist zwar im Gaszustand auf 3 Volume condensirt, und Schröder ändert die Formel nicht ab, scheint indefs die Bestimmung der Condensation für nicht ganz zuverlässig zu halten.) Schröder sieht diefs als einen Beweis dafür an, dafs wirklich als das Gewicht Eines Atoms vieler Verbindungen zu betrachten sey, was bisher als das Gewicht von 2 Atomen betrachtet wurde. Eine solche Folgerung wäre indessen sehr gewagt; es kann sehr leicht in Beziehung auf die Vergleichung der Siedpunkte die Zusammensetzung zweier Atome eines Körpers der Zusammensetzung Eines Atoms eines andern vergleichbar seyn. Das Gewicht von 3 Atomen Schwefel erfüllt im Gaszustand dasselbe Volum, wie das Gewicht von 1 Atom Sauerstoff; das Gewicht von 2 Atomen Blei ist dem Ge-

Digitized by Google

wicht von 1 Atom Silber in Hinsicht auf die specifische Wärme vergleichbar. So wenig es sich an der Dichtigkeit im Gaszustand und an der specifischen Wärme bewährt, dafs die Quantitäten, bei deren Vergleichung eine gewisse Regelmäfsigkeit sich zeigt, das Verhältnifs der wahren Atomgewichte geben, so wenig kann man eine solche Deduction aus den Regelmäfsigkeiten bezüglich des Siedpunkts zugestehen. Ein solches Verfahren führt nur zu Widersprüchen.

Die Verdopplung der Formeln des Aethers, des Holzgeistes, u. s. w. zum Behuf der Vergleichung der Siedpunkte, kann somit nicht als die wahren Atomgewichte dieser Siedpunkte hervorbringend angesehen werden. — Dieser Gegenstand verdient indefs noch in anderer Beziehung besondere Besprechung.

Verdoppelt man die Formel des Methyloxyds, so wird sie $C_4 H_{12} O_2$, und die durch diese Formel ausgedrückte Quantität Methyloxyd hat dieselbe Condensation im Gaszustand, wie Ein Atomgewicht Alkohol (gleichfalls $C_4 H_{12} O_2$). Diese Substanzen haben sehr verschiedene Siedhitze; der Alkohol siedet bei 78°, das Methyloxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig.

Es führt diefs Verhalten wieder auf die schon mehrfach discutirte Frage, ob isomere Verbindungen von gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichtigkeit gleiche physikalische Eigenschaften haben müssen oder können, oder ob die physikalischen Eigenschaften bei ihnen stets verschieden seyen; ob eins von diesen Möglichkeiten für alle, oder nur für gewisse physikalische Eigenschaften statt habe.

Die Untersuchung hierüber kann bis jetzt nur in Rücksicht auf die am besten studirten Eigenschaften, den Siedpunkt und die Dichtigkeit, geführt werden. Es fragt sich also, ob die Dichtigkeit und die Siedpunkte bei isomeren Substanzen mit gleicher Dampfdichtigkeit, nur von der Natur und der Anzahl der in Einem Atom der Ver-

Digitized by Google

bindung enthaltenen elementaren Atome (von der empirischen Atomconstitution), oder auch von ihrer Anordnung zu näheren Bestandtheilen (von der rationellen Constitution) abhängen.

Ich warf diese Frage zuerst in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXI S. 182, auf. Ohne sie hier entscheiden zu wollen, machte ich darauf aufmerksam, dafs bei den am besten untersuchten Substanzen dieser Art die Dichtigkeit und der Siedpunkt innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler übereinstimmend gefunden worden sind.

Schröder widersprach dem in seiner Schrift: »die Molecularvolume u. s. w.« (S. 144 und 150 ff.). Nach dem, was er dort anführt, sollen isomere Substanzen von gleicher Dampfdichte verschiedene Siedpunkte und verschiedene Dichtigkeit (bei gleichen Abständen von den Siedpunkten) haben können; und nicht nur für solche Körper von gleichem Atomgewicht, gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher Dampfdichtigkeit, welche verschiedene rationelle Constitution haben (metamere), sey dieſs möglich, sondern auch durch Abkühlung identischer Dämpfe sollten in verschiedenen Fällen Flüssigkeiten mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften entstehen können.

Ich replicirte, namentlich gegen die letztere Behauptung, in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie« (S. 132 ff.); auch hier beharrte ich indefs nur dabei, dafs die am ersten untersuchten metameren Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit gleiches specifisches Gewicht und gleichen Siedpunkt zeigen; ohne entscheiden zu wollen, dafs alle isomere Substanzen diese Eigenschaft gleich haben müssen.

In meiner letzten Abhandlung (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 139 ff.) bewies ich nochmals, dafs isomere und selbst polymere Körper bei gleichen Abständen vom Siedpunkt gleiches specifisches Gewicht

Digitized by Google

haben; ich hob nochmals hervor, dafs für verschiedene metamere Körper von gleicher Dampfdichtigkeit die Siedpunkte identisch gefunden worden sind, machte aber auch auf einige Beobachtungen aufmerksam, wonach gewisse Säurehydrate mit Aethyl- oder Methylverbindungen gleiche atomistische Zusammensetzung und Dampfdichtigkeit, aber verschiedene Siedpunkte, haben sollen; was nachweisen würde, dafs metamere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit zwar gleichen Siedpunkt haben können, aber nicht nothwendig haben müssen.

Schröder stimmt in seiner neuen Schrift »die Siedhitze u. s. w.« (S. 44) mit diesen Ansichten in so weit überein, als auch, nach ihm, das specifische Gewicht isomerer Substanzen bei gleichen Abständen von den Siedpunkten gleich ist. Allein er glaubt, dafs isomere Substanzen, deren rationelle Zusammensetzung verschieden ist, stets verschiedene Siedpunkte haben (S. 33 seiner Schrift).

Den Beweis hierfür sucht er zuerst (S. 5 ff.) zu führen, indem er die Siedpunkte polymerer und isomerer Substanzen mit einander vergleicht. Er ist der Ansicht, aus dieser Zusammenstellung gehe hervor, dafs isomere Körper sehr oft ganz verschiedene Siedhitze haben. Sieht man indefs von den Verbindungen ab, deren Isomerie mit anderen nur auf einer Verdopplung ihrer Formeln nach den oben angegebenen Principien beruht, und von den Körpern, deren chemische Eigenthümlichkeit mit Grund angefochten worden ist, so beweisen die dort von ihm aufgezählten Fälle mehr, dafs isomere Substanzen gleiche Siedhitze haben können, als das Gegentheil.

Hauptsächlich aber erörtert Schröder diesen Gegenstand Seite 58 ff. seiner Schrift. Seine Erörterung knüpft sich hier an die Discutirung folgender Thatsachen.

Essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd haben gleiche empirische und verschiedene rationelle Constitution. Der Siedpunkt ist beobachtet für

Digitized by Google

das erstere von Dumas und Peligot zu 58°, für das letztere von Liebig zu 53°.

Eben so valeriansaures Aethyloxyd (beobachteter Siedpunkt, nach Otto, 133°), und essigsaures Amyloxyd (beobachtete Siedpunkt, nach Cahours, 125°).

Aus diesen Beobachtungen schliefse ich, dafs die Siedpunkte des essigsauren Methyloxyds und des ameisensauren Aethyloxyds gleich seyen, und eben so die des valeriansauren Aethyloxyds und des essigsauren Amyloxyds.

Schröder im Gegentheil schliefst daraus, dafs sie verschieden seyen.

Die Berechnung, welche ich (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. L S. 132) dafür mitgetheilt habe, ergiebt für die ersteren den gemeinschaftlichen Siedpunkt zu 55°, für die letzteren zu 131°. Diese Rechnung ist nach dem Princip geführt, dafs dem Zutreten von C_2H_4 zu der Formel einer Substanz, wenn die neue Formel eine analoge Substanz ausdrückt, eine Siedpunktserhöhung um 19° entspreche.

Die unmittelbaren Beobachtungen ergeben diese Siedpunktsdifferenz nicht immer 19° genau, fast alle aber geben sie zwischen 16° und 22°. Ich bin der Ansicht, dafs diese Abweichungen nur auf der Unsicherheit der Beobachtungen beruhen; Schröder meint, diefs sey nicht der Fall.

Er glaubt, gleiche Siedpunktsdifferenz bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz zeige an, dafs die rationelle Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen um denselben näheren Bestandtheil verschieden sey. Es giebt z. B. mehrere Säurehydrate:

$$C_2H_4O_4,\ C_4H_8O_4,\ C_{10}H_{20}O_4,$$

deren Formeln sich um C_2H_4, $2.C_2H_4$ u. s. f. unterscheiden, und wo für den Mehrgehalt von je C_2H_4 der Siedpunkt 19° höher liegt. Schröder sieht diefs als Beweis an, dafs die zweite Säure die näheren Bestand-

Digitized by Google

theile der ersteren $+C_2H_4$, als näheren Bestandtheil, die dritte die näheren Bestandtheile der zweiten $+2.C_2H_4$ als nähere Bestandtheile in sich enthalte. — Eben so giebt es verschiedene Alkoholarten: $C_2H_8O_2$, $C_4H_{12}O_2$, $C_{20}H_{24}O_2$, wo Schröder auch glaubt, die Differenzen der empirischen Zusammensetzung: C_2H_4, $3.C_2H_4$, seyen als nähere Bestandtheile in den letzteren Verbindungen enthalten. (Diese Ansicht ist ungegründet, wovon später.)

Allein das Zutreten von C_2H_4 als einem näheren Bestandtheil, bringt, nach ihm, nicht immer dieselbe Siedpunktserhöhung hervor. Denn wäre dem so, so müfsten die oben angeführten Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen gleiche Siedpunkte haben. Schröder nimmt also an, lediglich um kleine Siedpunktsdifferenzen zu erklären, es gebe zwei nähere Bestandtheile C_2H_4, welche isomer, aber von verschiedenem Einfluſs auf die Siedhitze seyen; das Zutreten des einen, des Elayls, erhöhe die Siedpunkte um 17°, das Zutreten des andern, des Methylens, erhöhe ihn um 21°.

Dafs man mit solchen Annahmen jede Siedpunktsbeobachtung berechnen, und sich auch mit falschen Beobachtungen in Uebereinstimmung setzen kann, ist offenbar. Denn aus den Siedpunktsbeobachtungen allein, aus keiner andern Betrachtung, wird von Schröder bestimmt, ob C_2H_4 als Elayl oder als Methylen zutrete; und wird dann nach dieser Annahme wieder rückwärts gerechnet, so kommt natürlich ein mit der Siedpunktsbeobachtung überaus wohl übereinstimmendes Resultat heraus. Unterscheiden sich die Formeln zweier analogen Verbindungen um $3.C_2H_4$, so kann Schröder die beobachtete Siedpunktsdifferenz sehr genau berechnen. Nach dem, was ich darüber mitgetheilt habe, mufs sie $3.19=57°$ seyn; ich habe nicht vier verschiedene Resultate in Bereitschaft, von welchen nur das am besten passende gezeigt wird, wie dieſs bei Schröder der Fall

Digitized by Google

ist. Je nachdem es nämlich der beobachteten Siedpunktsdifferenz am besten genügt, nimmt er an, diese $3.C_2H_4$ seyen 3 Aequivalente Methylen mit einer Siedpunktserhöhung um $3.21=63°$, oder 2 Aequiv. Methylen $+1$ Aequiv. Elayl mit einer Siedpunktserhöhung um $2.21+1.17=59°$, oder 1 Aequiv. Methylen $+2$ Aequiv. Elayl mit einer Siedpunktserhöhung um $1.21+2.17=55°$, oder 3 Aequiv. Elayl mit einer Siedpunktserhöhung um 51°. Hierzwischen hat er die Wahl, und eine von diesen Möglichkeiten kommt doch gewifs der Beobachtung, auch wenn sie falsch ist, auffallend nahe.

Die Aufstellung solcher Ansichten scheint mir nicht zur Wahrheit hinzuführen, wohl aber davon zu entfernen. Mit demselben Rechte, wie es Schröder that, — und mit noch besserem Erfolg, was die genaue Berechnung auf falschen Beobachtungen angeht — könnte man annehmen, C_2H_4 bewirke, zu einer Formel hinzutretend, bald eine Siedpunktserhöhung um 16°, als Metaelayl, bald eine von 17° als Elayl, bald eine um 18° als Paraelayl, bald eine um 19° als Metamethylen, bald eine um 20° als Paramethylen, bald eine um 21° als Methylen u. s. f. Denn Schröder's Ansicht über eine Verschiedenheit in der Siedpunktserhöhung durch das Zutreten von C_2H_4 gründet sich nicht darauf, dafs in den Verbindungen bald Elayl, bald Methylen durch sonstige Betrachtungen nachgewiesen ist (im Gegentheil zeigt Alles, woraus man auf die rationelle Constitution der betreffenden Verbindungen schliefsen kann, dafs C_2H_4 weder als Elayl, noch als Methylen, überhaupt gar nicht als näherer Bestandtheil, in ihnen enthalten ist), sondern aus der Siedpunktsbeobachtung schliefst er, ob er Elayl oder Methylen annehmen soll, und aus der Annahme berechnet er dann den Siedpunkt.

Wenn in Einer Reihe analoger Verbindungen mit dem Zutreten von C_2H_4 regelmäfsig eine Siedpunktserhöhung, um 17° etwa, in einer andern Reihe von den

Digitized by Google

ersteren verschiedener, aber unter sich analoger, Verbindungen mit dem Zutreten von C_2H_4 regelmäfsig eine Siedpunktserhöhung von 21° etwa verbunden wäre, so hätte Schröder's Unterscheidung die Siedpunktserhöhung, wo C_2H_4 zutritt, doch irgend eine, wenn auch noch so schwache, Stütze, denn die Verschiedenheit liegt innerhalb der Gränzen der Unsicherheit der Beobachtungen.

Schröder sucht in der That auf eine solche Betrachtung zu fufsen, um nachzuweisen, dafs das Zutreten von C_2H_4 den Siedpunkt bald um 17°, bald um 21° erhöhe. »Als Bestandtheil der Säuren scheint es die Siedhitze um 21°, zu erhöhen, als Bestandtheil der Alkohole um 18°«, sagt er S. 58 seiner Schrift, und nimmt alsdann für den letzteren Fall 17° als die richtigere Zahl an.

Ameisensäurehydrat ($C_2H_4O_4$) siedet bei 99° nach Liebig; Essigsäurehydrat ($C_2H_4O_4+C_2H_4$) bei 120° nach Dumas; 21° höher. Diese Beobachtungen bestätigen Schröder's Ansicht scheinbar. — Das Valeriansäurehydrat ($C_2H_4O_4+4.C_2H_4$) siedet, nach Dumas, bei 175°, und sollte doch, nach Schröder's Ansicht, bei $99+4.21=183°$ sieden.

Schröder geht jetzt sogleich von dem vorhin Geäufserten ab. Das Essigsäurehydrat ist, nach ihm, Ameisensäurehydrat + Methylen; aber das Valeriansäurehydrat ist, nach ihm, nicht Ameisensäurehydrat + 4 Aequiv. Methylen, wie man erwarten sollte, sondern Ameisensäurehydrat + Bimethylen + Bielayl, damit sich der Siedpunkt zu $99+2.21+2.17=175°$ berechne. Das heifst, C_2H_4, was vorhin als Methylen Bestandtheil der Säuren seyn sollte, soll jetzt plötzlich als Elayl Bestandtheil derselben seyn.

Bei den Alkoholarten geht es nicht besser. Erst meint Schröder, C_2H_4 scheine in ihnen als Elayl enthalten zu seyn; den Alkohol betrachtet er als Holzgeist + Elayl. Das Amyloxydhydrat sollte bei ihm conse-

Digitized by Google

quenterweise Holzgeist + 4 Aequiv. Elayl seyn. Aber dann berechnete sich der Siedpunkt zu 129°, beobachtet ist aber durch Cahours 132°, und deshalb nimmt Schröder an, das Amyloxydhydrat sey Holzgeist + 3 Aequiv. Elayl + 1 Aequiv. Methylen. Das heifst, während früher Elayl Bestandtheil der Alkoholarten seyn sollte, soll es jetzt plötzlich das Methylen seyn.

Ich habe den Siedpunkt des Amyloxydhydrats zu 135° berechnet (Ann. d. Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 132). In dem hiesigen Laboratorium hat Dr. Rieckher ihn stets zu 134° beobachtet. Demgemäfs müfste man es, nach Schröder's Ansicht, als Holzgeist + 2 Aequiv. Elayl + 2 Aequiv. Methylen ansehen.

Ich glaube es tritt hier sehr deutlich hervor, dafs Schröder's Unterscheidung zwischen C_2H_4 als Methylen und Elayl ungegründet ist, dafs sie ungegründet wäre, selbst wenn C_2H_4 in allen diesen Verbindungen als näherer Bestandtheil sich befände, zu welcher Annahme gar nichts berechtigt. Diese Unterscheidung ist nur ein Vehikel, um Rechnungen zu machen, die auf 1° genau mit Beobachtungen stimmen, welche auf 3° oder 4° oder mehr ungenau sind, und um nebenbei eine Siedpunktsdifferenz für isomere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit zu erkünsteln, die nicht existirt.

Was bei solchen Annahmen herauskommt, zeigt sich bald. Schröder meint (S. 64 seiner Schrift), die *Umsetzung* des Elayls in Methylen und umgekehrt sey etwas sehr häufiges. In der That macht er sehr oft die Annahme, dieſs fände statt; allein in der Natur scheint es weniger oft der Fall zu seyn, wohl gar nicht. Mit einer solchen Umsetzung findet doch immer auch die Bildung einer neuen, mit der vorigen nur isomeren, Verbindung statt. Es ist sehr auffallend, wie Schröder den Beweis zu führen sucht, dafs die Valeriansäure in ihrem Aether nur isomer ist, nicht identisch, mit der Säure in ihrem Hydrat, was er allein daraus erkennt,

Digitized by Google

dafs die Siedpunktsdifferenz zwischen diesen beiden Verbindungen zu 42° beobachtet wurde, und nicht zu 44 oder 45°, wie bei andern Säurehydraten und den entsprechenden Aetherarten. Ich hatte diese Verschiedenheit in der That nur als auf Beobachtungsfehlern beruhend betrachtet. Noch merkwürdiger ist aber, dafs die Buttersäure in ihrer Verbindung mit Aethyloxyd nur isomer, nicht aber identisch ist mit der Buttersäure in ihrer Methyloxydverbindung und in ihrem Hydrat, was alles nur aus einem Paar ungefähren Siedpunktsangaben, welche die Differenzen hier nicht genau so ergeben, wie bei den entsprechenden ameisensauren und essigsauren Verbindungen, deducirt wird.

Solche Schlufsfolgerungen lassen sich nur ziehen bei einer völligen Verkennung des eigentlichsten Hülfsmittels zur Auffindung der rationellen Constitution, des chemischen Verhaltens, und aufserdem bei einem zu weit getriebenen Vertrauen auf die Richtigkeit der Siedpunktsbeobachtungen, was darauf beruht, dafs Schröder sich nicht der verschiedenen, an sich gleich guten, Beobachtungen für dieselben Substanzen erinnerte. Er meint (S. 65 seiner Schrift), aus seinen Untersuchungen gehe hervor, dafs bei allen sorgfältig beobachteten Substanzen, deren Analyse und Dampfdichte in Uebereinstimmung stehen, deren Siedpunkt als constant beobachtet und angegeben wurde, ein Fehler von nur 2 bis 3 Graden selbst in sehr hohen Temperaturen nur sehr selten anzunehmen sey (d. h. er bringt seine Rechnungen auf die eben angegebene Weise mit den Beobachtungen in so genaue Uebereinstimmung). Es wäre recht gut, wenn dem so wäre; allein dem ist leider nicht so. Unter der Fehlergränze einer Beobachtung versteht man nämlich noch etwas anderes, als die Unsicherheit der Angabe, bis zu welchem Theilstrich des gerade gebrauchten Thermometers das Quecksilber bei dem Kochen einer gerade untersuchten Substanz in einem gerade angewandten Ge-

Digitized by Google

fäfs stieg. Diese Ablesung wird gewifs auf 2° bis 3° genau vorgenommen; allein ob die Ablesung jetzt den Siedpunkt einer Substanz von der Formel, wie man sie aus der Analyse (oft einer andern Portion der Substanz) ableitet, auch auf 2° oder 3° genau gebe, das ist eine andere Frage. Für die meisten Substanzen, die in diesen Untersuchungen über den Siedpunkt genannt werden, haben wir nur Eine Beobachtung; nehmen wir aber die recht gut untersuchten, wofür verschiedene Bestimmungen vorliegen, so erhält man eine von Schröder's Meinung abweichende Ansicht über die Genauigkeit der Angaben. Der Holzgeist siedet z. B. nach Kane bei 60°, nach Dumas und Péligot bei 66°; der Ameisensäureäther nach Döbereiner bei 56°, nach Liebig bei 53°; der Essigsäureäther nach Thénard bei 71°, nach Dumas und Boullay bei 74°; das Essigsäurehydrat nach Mitscherlich's Angabe bei 114°, nach Dumas und Liebig's Angaben bei 120°. Unter solchen Umständen behaupten wollen, dafs die Siedpunktsdifferenz zwischen Valeriansäurehydrat und Valeriansäureäther verschieden sey von der zwischen Essigsäurehydrat und Essigsäureäther, erklären wollen, dafs und warum die Verschiedenheit 4° betragen müsse, scheint mir für die Wissenschaft wenig nutzbringend zu seyn.

Schröder's Erklärungsweise ist ihm mitunter selbst aufgefallen, so bei dem Buttersäureäther (S. 72 seiner Schrift), dafs nämlich die hierin enthaltene Säure nicht identisch, nur isomer, seyn solle mit der in den Buttersäureholzäther enthaltenen. Er meint, dafs man leicht zu einem Zweifel an der vollkommenen Genauigkeit der Beobachtungen für den Siedpunkt des Buttersäureäthers sich veranlafst sehen könne. Dieser letztere ist ganz übereinstimmend gefunden worden zu 110°, von Pelouze und Gélis, die ihn aus Buttersäure bereiteten, welche durch Gährung von Zucker mit Käsestoff dargestellt war, und von Lerch, der ihn mit Buttersäure aus

Digitized by Google

der Butter bereitete. Schröder's Rechnung giebt den Siedpunkt 8° höher, wenn er nicht annehmen will, die Säure sey darin in einer besonderen isomeren Modification enthalten. Er findet also Schwierigkeiten, die einzige Buttersäureverbindung von zuverlässig bestimmtem Siedpunkt zu berechnen, denn Pelouze's und Gélis's Angaben sind immer schwankend; sie sagen nur, der Buttersäureäther siede gegen 110° hin, das Hydrat gegen 164° hin, der Buttersäureholzäther gegen 102° hin. Meine Berechnung der Siedpunkte giebt in der That für die beiden letzteren Verbindungen etwas niedrigere Siedpunkte; für den Buttersäureäther aber eine mit Lerch's bestätigender Beobachtung übereinstimmendes Resultat.

Ich glaube, dafs Schröder's Annahme, C_2H_4 könne bald eine Siedpunktserhöhung um 17°, bald eine um 21° hervorbringen, nach allem diesen als unzulässig erscheint, und als schädlich in sofern, als sie falsche Beobachtungen scheinbar bestätigt. Auf der andern Seite habe ich schon früher (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 139) darauf aufmerksam gemacht, dafs für einige von den Substanzen, deren Siedpunkte ich dort berechnete, die Abweichung zwischen Rechnung und Erfahrung möglicherweise dadurch hervorgebracht worden sey, dafs die zusammengestellten Körper, streng genommen, in Rücksicht auf ihre Condensation im Gaszustand, nicht vergleichbar sind. Ich führte sie dort neben den andern, eine bestimmte Regelmäfsigkeit nachweisenden, Verbindungen auf, weil ich einestheils die Beobachtungen, die mit der aufgestellten Regelmäfsigkeit nicht genau stimmen, nicht übergehen wollte, und weil ich andererseits nicht für wenige Körper besondere Annahmen machen wollte, wenn die Zahl der Beobachtungen zur Begründung derselben zu gering ist. Ich glaube noch, dafs es besser ist, erst eine Regelmäfsigkeit im Grofsen erkennen zu lernen, und dann erst an eine Erklärung der kleineren Abweichungen zu gehen, als für eine schein-

Digitized by Google

bare Erklärung dieser letzteren von vorn herein alles Mögliche als wirklich stattfindend anzunehmen.

Dafs es isomere Substanzen von verschiedener rationeller Constitution und gleicher Dampfdichtigkeit giebt, welche den Siedpunkt gleich haben, wird durch die vorhergehenden Betrachtungen bestätigt. Denn die Siedpunkte von essigsaurem Methyloxyd und ameisensaurem Aethyloxyd, so wie die von essigsaurem Amyloxyd und valeriansaurem Aethyloxyd sind innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler dieselben gefunden worden, und Schröder's Annahme, um eine Verschiedenheit bei ihnen zu deduciren, erweist sich als ungegründet. Metamere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit *können* also gleiche Siedpunkte haben, aber sie *müssen* es nicht. Ich habe schon früher in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. L S. 140 ff.) hervorgehoben, wie die wichtigsten Anhaltspunkte, die man für die Entscheidung dieser Frage hat, darin liegen, dafs eine Reihe von Säurehydraten einer Reihe von Aetherarten metamer ist, dafs aber die Siedpunkte verschieden sind. Das Essigsäurehydrat ist dem ameisensauren Methyloxyd, das Buttersäurehydrat dem essigsauren Aethyloxyd, das Valeriansäurehydrat dem buttersauren Methyloxyd metamer, aber die Siedpunkte sind sehr verschieden; die Säurehydrate sieden um 82° etwa höher, als die metameren Aetherarten. Die hier genannten Aetherarten sind im Gaszustand alle auf 4 Volume condensirt, das Essigsäurehydrat, nach Dumas's Beobachtung, auf 3 Volume (für dieses wäre also die Siedpunktsdifferenz leicht erklärlich), aber die andern genannten Säurehydrate gleichfalls auf 4 Volume.

Die Möglichkeit, dafs metamere Substanzen von gleicher Dampfdichtigkeit verschiedene Siedpunkte haben können, scheint somit durch die Erfahrung nachgewiesen zu seyn; und damit zugleich, dafs der Siedpunkt nicht ausschliefslich durch die empirische Atomconstitution bedingt sey, sondern auch durch die rationelle Zusammensetzung.

Nach

Digitized by Google

Nach dem Vorhergehenden kann bei Körpern, welche sonst sich analog sind, für gleiche empirische und verschiedene rationelle Zusammensetzung Gleichheit des Siedpunkts statthaben (z. B. wenn eine Aetherart mit einer anderen Aetherart metamer ist), aber die Siedpunkte können verschieden seyn bei nicht analogen Substanzen (z. B. wenn ein Säurehydrat mit einer Aetherart metamer ist).

Es kann somit der Siedpunkt nicht allgemein einen Anhaltspunkt abgeben, Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzung entdecken zu lassen, sondern nur in einzelnen Fällen; es tritt z. B. der Siedpunkt, in seiner Vergleichung mit der atomistischen Zusammensetzung, als Kennzeichen hinzu, um ein Säurehydrat von einer metameren Aetherart unterscheiden zu lassen. Aber auch in einem solchen Falle zeigt die Verschiedenheit des Siedpunkts nur eine Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzung an, ohne dafs daraus auch zugleich das Nähere, wie die rationelle Zusammensetzung verschieden sey, sich daraus ergebe. Schröder ist hier anderer Ansicht; er glaubt, die Siedhitze sey das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung der Componenten (näheren Bestandtheile oder der rationellen Zusammensetzung) der Verbindungen, und auf seine Vergleichungen der Siedpunkte hat er ein merkwürdiges System der wichtigsten organischen Verbindungen gebaut.

Wenn man solche Folgerungen aus dem Siedpunkt einer Substanz macht, dafs man daraus bestimmen will, welche näheren Bestandtheile diese Substanz hat, so mufs doch vor allen Dingen nachgewiesen, oder doch mindestens eine Ansicht darüber ausgesprochen seyn, in welcher Art eine Abhängigkeit des Siedpunkts von der Zusammensetzung gedacht werden kann. *Empirisch* ist nachgewiesen, dafs in vielen Fällen mit einer gleichen Differenz der atomistischen Zusammensetzung eine gleiche Differenz des Siedpunkts verbunden ist; aber eine *Theorie*

Digitized by Google

darüber, weshalb dieſs der Fall ist, muſs nothwendig aufgestellt werden, wenn man theoretische Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der Körper, allein auf Betrachtung des Siedpunkts hin, entwickeln will.

Diese Theorie ist allerdings schwer zu geben. So bestimmt ein Zusammenhang zwischen der Differenz der Formeln analoger Körper und der Differenz ihrer Siedpunkte empirisch nachgewiesen ist, so schwer ist es, für das Warum? einen irgend haltbaren Begriff zu geben. Es ist dieſs um so schwerer, fast unerklärlich für unsere jetzigen Kenntnisse über die theoretische Bedeutung des Begriffs Sieden, wenn der Siedpunkt nicht immer allein von der empirischen Atomconstitution, sondern manchmal auch von der rationellen Zusammensetzung abhängt.

Schröder hat auch nicht versucht, in dieser Beziehung eine Theorie zu geben. Er hat nicht zu entwickeln gesucht, in welcher Weise, durch die Veränderung welcher Kräfte, mit der Veränderung einer atomistischen Formel eine Veränderung des Siedpunkts verbunden ist, sondern seine Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der organischen Verbindungen stützt er lediglich auf die Annahme, gleiche Differenz des Siedpunkts und der atomistischen Formel zeige gleiche Differenz in der rationellen Zusammensetzung an.

Seine Beweise dafür, scheinen mir, unbefangen betrachtet, für das Gegentheil zu sprechen.

Holzgeist und Ameisensäurehydrat, Aether (nach Schröder $C_8H_{20}O_2$) und Essigäther, Camphogen und Cuminol, Menthen und Campher, differiren in ihren Formeln um dieselbe Anzahl elementarer Atome, und in ihren Siedpunkten um dieselbe Anzahl Grade. Kann man aus dieser Regelmäſsigkeit schlieſsen, die *rationelle* Zusammensetzung sey bei allen Paaren gleich verschieden, oder ist, da die zusammengestellten Substanzen so ganz verschieden sind, zu folgern, die Gleichheit der Sied

Digitized by Google

punktsdifferenz stehe hier nur mit einer Gleichheit der Differenz in der empirischen Atomconstitution, nicht aber der rationellen, in Zusammenhang?

Mir scheint das Letztere der richtigere Schluſs zu seyn, Schröder entscheidet sich für das Erstere.

2 Atome Kohlensäureäther ($C_{10}H_{20}O_6$) enthalten C_2O_4 mehr, als 2 Atome Aether ($C_8H_{20}O_2$); 2 Atome bernsteinsaures Aethyloxyd ($C_{16}H_{28}O_8$) enthalten C_2O_4 mehr, als 1 Atom essigsaures Amyloxyd ($C_{14}H_{28}O_4$); 1 At. benzoësaures Methyloxyd ($C_{16}H_{16}O_4$) enthält gleichfalls C_2O_4 mehr, als 1 Atom Retinnaphtha ($C_{14}H_{16}$).

Das erste Glied eines jeden Paares siedet 90° höher, als das zweite, C_2O_4 weniger enthaltende.

Das ist eine sehr interessante Wahrnehmung, die wir Schröder'n verdanken. Aber muſs man aus ihr schlieſsen, daſs diese Gleichheit der Siedpunktsdifferenzen hier nicht mit einem gleichen Unterschied der rationellen, sondern nur der empirischen, Constitution in Zusammenhang stehe, oder darf man, wie dieſs Schröder thut, folgern, das erste Glied eines jeden Paars enthalte C_2O_4 als näheren Bestandtheil, und neben diesem die näheren Bestandtheile des zweiten Glieds?

Und doch sind solche Folgerungen die ganze Basis der Ansichten Schröder's über die rationelle Zusammensetzung der organischen Verbindungen, obgleich es ihm selbst manchmal auffällt (S. 89 z. B.), daſs auch dann, wenn mehrere Paare von Verbindungen sich nur darin unterscheiden, daſs von Einem Element mehr oder weniger Atome in der Verbindung enthalten sind, — daſs selbst in Fällen, wo auch, nach ihm, an eine gleiche Verschiedenheit der rationellen Zusammensetzung nicht zu denken ist, doch einer gleichen Differenz der empirischen Zusammensetzung eine gleiche Siedpunktsdifferenz entspricht.

Es erscheint somit die Grundlage der Schröder'-

Digitized by Google

schen Ansichten darüber, inwiefern aus dem Siedpunkt auf die rationelle Constitution der organischen Verbindungen zu schliefsen sey, völlig unhaltbar. Auf die Folgerungen brauchen wir hier nicht weitläufig einzugehen. Sie konnten nur gezogen werden bei einer völligen Verkennung dessen, was eigentlich eine Ansicht über die rationelle Constitution der Verbindungen leisten soll, nämlich, dafs sich dadurch das chemische Verhalten der Verbindungen erkläre. Eine Berücksichtigung dieses Umstands läfst sich nicht hinausschieben, wie es Schröder S. 137 seiner Schrift versucht, wo er sagt, er habe sie bei Seite liegen lassen, weil sonst für jede Körpergruppe eine eigene Abhandlung, für jede einzelne Substanz eine specielle Darstellung nöthig wäre. Berücksichtigt man nicht, dafs ein Schlufs auf die rationelle Constitution, den man aus einer Siedpunktsbeobachtung gezogen hat, mehr erklären soll, als nur die Siedpunktsbeobachtung, so nimmt man sich jede Controle für seine Schlufsfolgerung. Man bestimmt alsdann zuerst die Constitution lediglich aus der Siedpunktsbeobachtung, und berechnet nachher den Siedpunkt aus der so angenommenen Constitution in grofser Uebereinstimmung mit der Beobachtung; was man einen Zirkelschlufs zu nennen pflegt. Schröder's Berechnung der Siedpunkte (diese Ann. Bd. LXII S. 184 und 337) ist weiter nichts, als der zweite Theil eines solchen Zirkelschlusses; der erste Theil ist seine Schrift über die Siedhitze, bis zu S. 92. — Ich mufs dieses hier anführen, weil man sich sonst täuschen könnte, da anscheinend nur wenig Annahmen für die Berechnung einer Menge von Siedpunkten von ihm gebraucht werden. Der Schlüssel dazu liegt darin, dafs die Elemente der Formel einer organischen Verbindung so vielerlei Combinationen zulassen, dafs sich gewöhnlich auch solche zu jenen Annahmen passende darunter finden; nicht immer, wie denn Schröder selbst, aufser den bisher von ihm angenommenen Radicalen, noch einige neue in Aussicht stellt.

Digitized by Google

Die Aufstellung solcher Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen konnte auch nur versucht werden, indem jeder Widerspruch unberücksichtigt blieb, welchen die Chemie machen mufs. Schröder's Ansichten sind z. B. unbegründet, wenn in vielen organischen Verbindungen Wasser, H_2O, als näherer Bestandtheil enthalten ist. Daraus schliefst er, nicht dafs seine Ansichten der Wahrheit widersprechen, wohl aber, dafs H_2O in den von ihm aufgezählten organischen Verbindungen nicht als näherer Bestandtheil enthalten sey, sondern eine besondere Art von Wasser, ein organisches Wasser, »Hydratwasser, ein mit dem unorganischen Wasser isomeres Radical.« — Auf diese Weise werden die Widersprüche entschieden, auf diese Weise werden die bisherigen Ansichten berichtigt, und auf diese Weise stellt es sich heraus, dafs das buttersaure Methyloxyd = Methylen - Trielayl - Bikohlenoxyd = Bihydrogen, der Aconitsäureäther = Methylen-Bielayl - Bikohlenoxyd - Bihydrogen - Formyl - Kohlensäure ist u. s. w. Diese Ansichten über die rationelle Constitution scheinen etwas irrationell zu seyn; sie sind schon an und für sich der Art, dafs ihre Werthlosigkeit kaum noch dadurch vergröfsert wird, dafs sich für die Verbindungen mehrere, unter einander ganz verschiedene, solcher sogenannten rationeller Constitutionen mit ganz gleichen Resultaten, was die Berechnung des Siedpunkts, nach Schröder, angeht, aufstellen lassen. Schröder hat das letztere selbst eingesehen (Seite 134 ff. seiner Schrift); man sieht nicht ein, wie er dessen ungeachtet solchen Deductionen einen gewissen Werth beilegen kann.

Solche Folgerungen sind es indefs, von welchen Schröder (S. 36 seiner Schrift) zeigen will, dafs sie auch unter dem Gesichtspunkt der Einfachheit den bisherigen Ansichten vorzuziehen seyen. Er will hier »das Beispiel nachahmen, welches Kopp bei der Entwicklung seiner Ansichten über die Molecularvolume der un-

Digitized by Google

organischen Verbindungen gegeben hat," nämlich den von Schröder bisher so übel behandelten Satz, dafs *caeteris paribus* eine Erklärung um so einfacher sey, mit je weniger Annahmen sie die bekannten Thatsachen zu erklären vermag. Ich kann die Nachahmung nicht anerkennen, denn Schröder hat hier weder das *caeteris paribus*, noch die bekannten Thatsachen berücksichtigt, sondern er sagt nur, er erkläre mit drei Annahmen (es gebe drei organische Radicale: Methylen, Kohlenoxyd und Hydratwasser) die Constitution von sechs Körpern (Holzgeist, Alkohol, Amyloxydhydrat, Ameisen-, Essig- und Valeriansäurehydrat), und er könne weiter damit aus der Siedhitze und dem Molecularvolum des einen dieser Körper die Siedhitze und das Molecularvolum der andern berechnen, während man bisher zur Erklärung ihrer Constitution sieben Radicale (Methyl, Aethyl, Amyl, Formyl, Acetyl, Valerianyl und Hydratwasser) gebraucht habe, und noch zwei willkührlich angenommene Oxydationsstufen, also neun Annahmen zur Erklärung der Constitution von sechs Verbindungen, und gleichwohl habe man keine Eigenschaft der übrigen mit Bestimmtheit aus der Eigenschaft Eines der Körper voraussagen, geschweige denn nach Maafs und Zahl berechnen können. Dieser Vorwurf ist nicht gerecht; für die rationelle Zusammensetzung der aufgezählten sechs Substanzen hätte wohl kein Chemiker neun Annahmen gemacht, sondern gar keine; denn die Annahmen sind erst durch das Studium der Verbindungen und Zersetzungsproducte veranlafst worden, und gestatten sehr wohl, aus dem chemischen Verhalten Eines Körpers auf viele Erscheinungen an den andern ihm analogen zu schliefsen. Schröder's so einfache Annahmen (die sich später durch den Versuch eines Nachweises eines Elayls von 3 zu 4 vermehren) geben über das chemische Verhalten gar keinen Aufschlufs; für die Berechnung des Molecularvolums sind sie nicht nöthig, da dieses unabhängig von der ra-

Digitized by Google

tionellen Zusammensetzung ist, und nur von der empirischen Atomconstitution bedingt wird; dafs Schröder aus ihnen den Siedpunkt ableiten kann, mufs wohl seyn, da er sie selbst aus dem Siedpunkt abgeleitet hat.

Das Vorhergehende scheint mir aufser Zweifel zu setzen, dafs Schröder's Arbeit über die Siedhitze sehr schätzbare Wahrnehmungen enthält, was das Stattfinden constanter Siedpunktsdifferenzen bei constanten Zusammensetzungsdifferenzen betrifft; dafs aber die theoretischen Folgerungen, welche er daraus gezogen hat, völlig unstatthaft sind, mit so vielem Scharfsinn und so eigenthümlich auch einzelne derselben entwickelt sind. Solche Folgerungen, wie die, zu welchen Schröder hier gelangen wollte, lassen sich mit Erfolg nur versuchen, wenn man Alles in Betracht zieht, was zu ihrer Controllirung dienen kann, oder, falls man sie von einem einseitigen Standpunkt aus entwickeln will, wenn man wenigstens den, zudem sichereren, Forschungen von einem andern Standpunkt aus das Recht der Prüfung und Bestätigung zugesteht; nicht aber, wenn man nur Eine Eigenschaft erklären will, und in dieser, den Ausgangspunkt zu ganz neuen Betrachtungen und die Controlle dafür zugleich finden will. Es giebt in der Wissenschaft Nichts absolut feststehendes, wohl aber relativ feststehendes; an diesem mufs sich eine neue Betrachtungsweise bewähren, ehe sie die Wissenschaft reformiren will. Geschieht diefs nicht, will Jeder von seinem einseitigen Standpunkt aus und vereinzelte Gegenstände untersuchend die allgemeinsten Ansichten entwickeln, so ist eine gränzenlose und verderbliche Confusion in der Wissenschaft die unausbleibliche Folge.

Schröder hat in seiner Schrift: »Die Siedhitze u. s. w.,« und in diesen Annalen, Bd. 62 S. 341 ff., noch eine Theorie der specifischen Volume flüssiger Kör-

Digitized by Google

per mitgetheilt, welche eine besondere Besprechung nöthig macht.

Bereits 1841 (diese Annalen, Bd. LII S. 288) stellte Schröder den Satz auf, dafs die specifischen Volume der Flüssigkeiten bei solchen Temperaturen, wo ihre Dämpfe gleiche Elasticität haben, gleich seyen, oder in einfachen Verhältnissen stehen.

Den Beweis dafür hat er in sehr verschiedener Art und mit sehr verschiedenen Resultaten zu führen gesucht.

Am angeführten Orte gab er für seinen Ausspruch gar keinen Beweis; nur adoptirte er eine falsche Ansicht von Persoz über die Veränderung der specifischen Volume von Alkohol, Aether und Wasser durch Abkühlung um gleich viel Grade von ihren Siedpunkten ab; woraus hervorginge, dafs das specifische Volum des Alkohols ($C_4H_{12}O_2$) von der Summe der specifischen Volume des Aethers ($C_4H_{10}O$) und des Wassers (H_2O) verschieden wäre (vergl. meine Bemerkungen zur Volumtheorie, S. 149 ff.).

Nachdem ich 1842 (diese Annalen, Bd. LV S. 372) gezeigt hatte, dafs, bei Temperaturen von gleicher Dampfelasticität, das specifische Volum des Alkohols, der die Elemente von Aether und Wasser in sich enthält, gleich ist der Summe der specifischen Volume von Aether und Wasser, sprach Schröder 1843 („Die Molecularvolume u. s. w.," S. 130) aus, dafs die specifischen Volume von Alkohol ($C_4H_{12}O_2$), Aether ($C_4H_{10}O$) und Wasser (H_2O) in den einfachen Verhältnissen 20 : 17 : 3 stehen sollen, welche die von mir gefundene Regelmäfsigkeit involviren [1]).

1) Schröder bestreitet jetzt („Die Siedhitze u. s. w.," S. 114), dafs dieser Satz den Beobachtungen Gay-Lussac's über die Contractionen des Alkohols, Aethers und Wassers genau entspreche. Sein Versuch eines Beweises gründet sich auf den Irrthum, gleich weit vom Siedpunkt abstehende Temperaturen als genau correspondirende (als solche von gleicher Dampfelasticität) zu betrachten. Für viele

Digitized by Google

Dafs der Beweis, welchen er für diese Verhältnisse geben zu können glaubte, nichtig ist, zeigte ich in meinen »Bemerkungen zur Volumtheorie,« S. 111 ff.

Jetzt, 1844, sollen die einfachen Verhältnisse zwischen den specifischen Volumen von Alkohol ($C_4H_{12}O_2$), Aether (ein Doppelatom davon $= C_8H_{20}O_2$) und Wasser (H_4O_2) durch die Zahlen 6 : 10 : 2 ausgedrückt seyn.

Und das Alles wird aus denselben Beobachtungen gefolgert, die man jedes Jahr anders interpretirt.

Die neue Ansicht Schröder's über sogenannte einfache Verhältnisse der specifischen Volume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen ist wiederum durch die besten Beobachtungen als falsch erwiesen, wenn sie auch mit Betrachtungen in Zusammenhang stehen, welche für die beobachteten specifischen Volume sehr vieler Flüssigkeiten einen sehr einfachen Ausdruck geben. Denn es beruht dieser auf nachweisbar unrichtigen Annahmen.

Ich habe (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. L S. 80) bewiesen, dafs zwei Verbindungen, in deren einer der ganze oder theilweise Sauerstoffgehalt der andern durch Wasserstoff vertreten ist, bei correspondirenden Temperaturen gleiches Volum haben. Auch Schröder hat diefs in seiner neuen Schrift dargethan. Es geht hieraus hervor, dafs das specifische Volum des Sauerstoffs (O), gleich ist dem eines Doppelatoms Wasserstoff (H_2).

Dieses ist direct bewiesen; Schröder glaubt nun aber auch noch, das specifische Volum des Kohlenstoffs (C) sey gleich dem des Sauerstoffs (O), oder weiche

Flüssigkeiten, wofür die Spannkraft der Dämpfe nicht ermittelt ist, müssen wir diefs zwar als mindestens eine Annäherung gestattend annehmen; allein wo die Dampfelasticität bestimmt ist, und möglichst scharfe Rechnung geführt werden soll, darf man nicht den richtigen correspondirenden Temperaturen unrichtige unterschieben.

Digitized by Google

doch nur so wenig davon ab, dafs man Gleichheit annehmen könne.

Er beweist dieses nicht direct, sondern er sucht es in der Art wahrscheinlich zu machen, dafs er, von der Voraussetzung ausgehend, es sey $(C)=(O)=(H_2)$ (wenn wir die specifischen Volume so bezeichnen), Rechnungen führt, die mit den Beobachtungen gut übereinstimmen.

Wie unsicher dieser Weg ist, wie leicht eine vorgefafste Meinung zu falschen Resultaten führen kann, zeigt sich hier wieder einmal sehr klar.

Nehmen wir die besten Bestimmungen für das specifische Volum, gerade so, wie sie Schröder jetzt und schon früher (»Die Molecularvolume u. s. w.«, S. 129) auch genommen hat; setzen wir das Atomgewicht $=100$, $H=6{,}25$, $C=75$ [1]). Nach Gay-Lussac's Bestimmungen ist das specifische Volum des Alkohols bei seinem Siedpunkt:

$$4(C)+6(H_2)+2(O)=780,$$

und nach Schröder's vorgefafster Meinung, dafs $(C)=(H_2)=(O)$, bestimmt sich $(C)=(H_2)=(O)$ hieraus $=65$.

Die vorgefafste Meinung erhält scheinbar eine Bestätigung, da sich ein ähnliches Resultat aus Gay-Lussac's Bestimmung für das specifische Volum des Aethers bei seinem Siedpunkt ableitet; nach ihr wäre aus der Gleichung:

$$4(C)+5(H_2)+(O)=663$$

$(C)=(H_2)=(O)=66{,}3$.

1) Ich gebrauche noch diese Atomgewichte, namentlich in den Berechnungen für specifische Volume, weil sie in allen bisherigen Arbeiten darüber angewandt sind, und weil bei einem neu behandelten Gegenstand Abwechslungen in dieser Beziehung störender sind, als sonst irgendwo. Schröder hat in seiner letzten Schrift sich der Aequivalentgewichte, auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen, bedient; eine Verwirrung kann so nicht ausbleiben, namentlich wenn man, wie Schröder a. a. O., die Formeln nach Atomgewichten schreibt, und doch nach Aequivalentgewichten rechnet.

Digitized by Google

Die Bestätigung ist nur scheinbar, denn gehen wir ohne vorgefafste Meinung zu Werke, benutzen wir nur das Bewiesene, dafs $(O)=(H_2)$ ist, und Gay-Lussac's Bestimmungen, so findet man aus den Gleichungen:

$$(H_2)=(O)$$
$$4(C)+6(H_2)+2(O)=780$$
$$4(C)+5(H_2)+(O)=663$$

$(H_2)=(O)=58{,}5$ und $(C)=78$; also (O) keineswegs fast gleich mit (C), sondern sehr verschieden, in dem Verhältnifs wie 3 : 4.

Dafs dieses letztere Resultat richtig ist, bestätigt sich aus der Bestimmung des specifischen Volums des Wassers. Dieses ist bei dem Siedpunkt:

$$(H_2)+(O)=117,$$

woraus $(H_2)=(O)=58{,}5$, mit der vorigen Berechnung übereinstimmend, und Schröder's Annahme gleichermafsen widerlegend.

Schröder hat auf die Annahme hin, dafs die specifischen Volume von C, H_2 und O gleich seyen, und auf die Bestimmung ihrer Gröfse aus Gay-Lussac's Angaben über den Alkohol, die Dichtigkeit vieler Verbindungen berechnet, meist in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Und doch ist jene Annahme nach den genauesten Beobachtungen falsch. Dafs die Rechnung nach ihr Resultate giebt, welche mit der Erfahrung stimmen, hat seinen Grund darin, dafs Schröder das specifische Volum des Kohlenstoffs zu klein, und das des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu grofs angenommen hat, welche Fehler sich denn bei der Anwendung auf Verbindungen, die Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, compensiren. Nach ihm wäre das spec. Volum von C, von O und von H_2 in Verbindungen bei dem Siedpunkt derselben $=64{,}9$; nach Gay-Lussac's genauesten Bestimmungen ist hier $(C)=78$, und $(O)=(H_2)=58{,}5$. Auf diese letzteren Resultate hin und auf vielfache Bestimmung der Veränderung der specifischen Volume mit der Temperatur habe ich früher

Digitized by Google

schon (Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. L S. 71 ff.) die Formel aufgestellt:

$$V=(8a+3b+6c)\times(9{,}75-0{,}01\,D),$$

welche das specifische Volum V einer aus a Atomen Kohlenstoff, b Atomen Wasserstoff, c Atomen Sauerstoff bestehenden Verbindung für D^0 Abstand von ihrer Siedhitze sehr genau giebt.

Darin, dafs Schröder's Berechnungen, obgleich auf unrichtigen Annahmen beruhend, doch für viele Verbindungen einen recht genauen Ausdruck ihres beobachteten specifischen Gewichts abgeben, kann man einen neuen Beweis sehen, wie vorsichtig man seyn mufs, blofse Voraussetzungen von Naturgesetzen für dadurch gerechtfertigt zu halten, dafs nach ihnen einige Rechnungen in Uebereinstimmung mit der Erfahrung sich führen lassen. Eine solche Rechnung kann ein Ausdruck für viele Beobachtungen seyn, und giebt doch keinen Beweis für die Voraussetzung ab, wenn diese sich direct als unrichtig erweisen lassen.

Die Voraussetzungen, auf welchen Schröder's Ansichten über die einfachen Verhältnisse der specifischen Volume der Flüssigkeiten und seine Berechnung der specifischen Gewichte derselben beruhen, sind nach den sichersten Beobachtungen unrichtig. Schröder beklagt sich (S. 108 seiner Schrift), dafs der von ihm ausgesprochenen Theorie über einfache Verhältnisse zwischen den specifischen Volumen der Flüssigkeiten noch nicht gebührende Anerkennung zu Theil geworden sey. In wiefern er diese Theorie durch widersprechende Auslegungen unwahrscheinlich gemacht hat, geht aus dem Vorstehenden hervor. Für seinen Ausspruch liegt kein Beweis vor; hat er eine richtige Theorie ausgesprochen, so mufs sich das herausstellen, wenn man die specifischen Volume der Elemente in ihren flüssigen Verbindungen ohne vorgefafste Meinung möglichst genau zu bestimmen sucht; will man aber solche Bestimmungen nur

Digitized by Google

unter dem Einfluſs einer vorgefaſsten Meinung ausführen, so ist die Begehung von Fehlern, wie die im Vorhergehenden besprochenen sind, unvermeidlich, und man bleibt stets von der Wahrheit entfernt.

V. *Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues Metall; von Heinrich Rose.*

Die Tantalsäure wurde bekanntlich von Hatchett und von Ekeberg beinahe gleichzeitig, doch vom ersteren etwas früher als vom letzteren, entdeckt.

Hatchett fand dieselbe 1801 in einem schwarzen Minerale (Columbit, Tantalit) von Massachusets. Er zerlegte dasselbe vermittelst wiederholten Schmelzens mit kohlensaurem Kali, Auslaugung der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser und Fällung der Tantalsäure aus der alkalischen Lösung vermittelst Salpetersäure. Den erhaltenen weiſsen Niederschlag erkannte er für das Oxyd eines bis dahin unbekannten Metalls, welches er *Columbium* nannte, das er aber nicht zu reduciren vermochte [1]).

Ekeberg fand, ohne von Hatchett's Entdeckung etwas zu wissen, die Tantalsäure in zwei Mineralien, in dem von ihm benannten Tantalit von Kimito in Finnland und im Yttrotantal von Ytterby in Schweden, wo derselbe neben Gadolinit vorkommt. Er giebt in seiner Abhandlung, die nur kurze Zeit vor seinem Tode erschien, keine ausführliche Beschreibung der Methode der Zerlegung, und führt auch nur wenige Eigenschaften des von ihm gefundenen metallischen Oxyds an, die aber hinreichend waren, um es von den bekannten Oxyden zu unterscheiden. Er bemerkt, daſs es nur in Aetzkali auf-

1) Crell's chemische Annalen, 1802, Bd. I S. 257.

Digitized by Google

löslich sey, aus der Auflösung durch Säuren gefällt werde, und sich in keinem Ueberschusse derselben auflöse. Wegen dieser Eigenschaft nannte er das in dem Oxyde enthaltene, mehr vermuthete als wirklich reducirte Metall *Tantal* [1]).

Klaproth bestätigte hierauf die durch Ekeberg angegebene Zusammensetzung des Tantalits von Finnland und die Eigenthümlichkeit der darin aufgefundenen Substanz, welche er indessen nicht für ein Metalloxyd, sondern für eine Erde hielt, die er *Tantalerde* nannte [2]).

Wollaston zeigte später, dafs das Columbiumoxyd, welches von Hatchett im Nordamerikanischen Tantalite oder dem Columbit aufgefunden, mit dem Tantaloxyde, welches von Ekeberg aus finnländischem Tantalit dargestellt worden war, identisch wären, machte aber zugleich darauf aufmerksam, dafs beide Arten des Tantalits sich bedeutend hinsichtlich des specifischen Gewichtes unterscheiden [3]).

Der Tantalit wurde darauf auch zu Bodenmais in Baiern entdeckt, zuerst für eine Art Pechblende und auch für Wolfram gehalten, bis Gehlen die richtige Zusammensetzung desselben erkannte, und die Identität in der Zusammensetzung mit den Tantaliten von Nordamerika und von Finnland nachwies [4]), was später auch durch eine quantitative Analyse von A. Vogel bestätigt wurde [5]).

Die Kenntnisse von der Zusammensetzung des Tantalits und von den chemischen Eigenschaften des Tantaloxyds waren indessen durch die Untersuchungen von Hatchett, Ekeberg, Klaproth, Wollaston und

1) Crell's chemische Annalen, 1803, Bd. I S. 1.

2) Beiträge, Bd. V S. 1.

3) Schweigger's Journal, Bd. I S. 520.

4) Ebendaselbst, Bd. VI S. 256.

5) Ebendaselbst, Bd. XXI S. 60.

Digitized by Google

Gehlen nur sehr unvollständig; sie wurden indessen bedeutend durch die Untersuchungen vermehrt, welche Berzelius theils allein, theils gemeinschaftlich mit Gahn und Eggertz über die Zusammensetzung der Tantalite, über die des Tantaloxyds, so wie über die Eigenschaften des letzteren anstellte. Die nächste Veranlassung zu dieser wichtigen Arbeit war die Auffindung von Tantalit in der Nähe von Fahlun in Schweden, wo derselbe sehr sparsam und minder rein vorkommt, als an den andern bisher bekannten Orten [1]). In dem Tantalit von Finbo bei Fahlun fand Berzelius, aufser den Bestandtheilen der andern Tantalite, Tantaloxyd, Eisen- und Manganoxydul, eine bedeutende Menge von Zinnoxyd, und auch Kalkerde, und im Tantalit von Broddbo bei Fahlun zeigte sich, aufser Zinnoxyd, auch Wolframsäure, so wie andererseits bei Finbo ein Zinnstein gefunden wurde, welcher, aufser der gewöhnlichen Beimengung desselben von Eisenoxyd und einer Spur von Manganoxyd, Tantaloxyd enthielt. Wir werden weiter unten sehen, dafs die Tantalite von keinem andern Orte so unrein sind, wie die, welche in geringer Menge in der Nähe von Fahlun vorkommen; aber die Beimengungen, welche sie enthalten, sind hinsichtlich der Ansichten, welche man über die chemischen Eigenschaften des Tantaloxyds als Säure feststellen kann, von grofser Wichtigkeit. Zinn war übrigens schon früher vermittelst des Löthrohrs im Tantalite von Gahn aufgefunden worden, welcher, dadurch veranlafst, die Meinung aufstellte, dafs das Tantaloxyd weiter nichts sey als Zinnoxyd, aber mit einer Erdart verbunden, deren Natur er nicht näher bestimmte [2]).

Bei seinen Untersuchungen bediente sich Berze-

1) *Afhandlingar i Fysik Kemi ach Mineralogi, Bd. IV p* 148, 252 und 262.

2) *Annales de chimie, Vol. LXI p.* 258.

Digitized by Google

lius zur Zersetzung des Tantalits des zweifach schwefelsauren Kalis, und wandte hierbei dieses Salz, dessen Anwendung in der Chemie, und namentlich auch bei der Zersetzung vieler Mineralien, die andern Reagentien hartnäckig widerstehen, so fruchtbringend geworden ist, zuerst mit dem gröfsten Erfolge an. Berzelius suchte darauf das Tantaloxyd zu reduciren und seinen Sauerstoffgehalt zu bestimmen. Er untersuchte ferner den Tantalit von Finnland, so wie auch den Yttrotantal von Ytterby.

Bei einer späteren Untersuchung eines Tantalits von Kimito mit zimmtbraunem Pulver erhielt Berzelius einen Ueberschufs von einigen Procenten, aus welchem Umstande er vermuthete, dafs in diesem Tantalite vielleicht eine niedrigere Oxydationsstufe des Tantals enthalten wäre [1]).

Als man leichtere Methoden gefunden hatte, die alkalischen Metalle darzustellen, und Berzelius das Kalium zur Bereitung des Kiesels und des Bors angewandt hatte, suchte er auch vermittelst desselben einige schwer reducirbare Metalle darzustellen, unter andern auch das Tantal, und diefs war die Veranlassung zu einer sehr interessanten Arbeit über dieses Metall und seiner wichtigsten Verbindungen, durch welche wir erst vollständig mit demselben bekannt wurden. Er stellte vorzüglich die Verbindungen des Fluortantals mit Fluormetallen, namentlich mit Fluorkalium dar, aus welcher er vermittelst Kaliums das Tantal metallisch abschied. Den Sauerstoff des Tantaloxyds, welches er inzwischen als eine Säure erkannt und Tantalsäure genannt hatte, bestimmte er von Neuem, indessen nicht durch Untersuchung der Fluorverbindungen, sondern durch die des Schwefeltantals. — Berzelius beschrieb hierbei zuerst das Chlortan-

1) *Afhandlingar, Bd. VI p.* 237.

Digitized by Google

tantal, welches er durch Einwirkung des Chlorgases auf metallisches Tantal bereitet hatte [1]).

Shepard untersuchte 1829 den in Chesterfield in Massachusets gefundenen Tantalit, und stellte einige flüchtige Untersuchungen mit der daraus dargestellten Tantalsäure an, aus denen er die Identität derselben mit der von Hatchett erhaltenen folgerte [2]).

Im Jahre 1836 erschien eine Abhandlung von Th. Thomson über die tantalhaltigen Mineralien. Er vereinigt, nach dem Vorgange meines Bruders [3]), den baierschen Tantalit mit dem von Hatchett untersuchten nordamerikanischen Tantalit; aber er trennt von dieser Species einen anderen Tantalit von leichterem spec. Gewicht, der zu Middletown in Connecticut sich findet, und den er *Torrelit* nennt. Aufserdem beschreibt er als dritte Species den von Ekeberg und Berzelius untersuchten finnländischen Tantalit von Kimitto, und als vierte Species, die er *Ferrotantalit* nannte, den von Berzelius untersuchten Tantalit aus Finnland, bei welchem derselbe, wie oben bemerkt wurde, in der Analyse einen Ueberschufs von einigen Procenten erhalten hatte [4]).

Die neusten Bereicherungen in unseren Kenntnissen hinsichtlich der Tantalsäure verdanken wir Wöhler, der 1838 bei der Untersuchung des Pyrochlors, welchen man früher für eine titansaure Verbindung hielt, jetzt aber von Wöhler für eine tantalsaure erkannt wurde, viele bis dahin unbekannte Eigenschaften der Tantalsäure entdeckte. Er machte besonders darauf aufmerksam, dafs die schwefelsäurehaltige Tantalsäure, wie man sie durch Schmelzen von Tantalsäure mit zweifachschwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse

1) Poggendorff's Annalen, Bd. IV S. 6.

2) *American Journal, Vol. XVI p.* 220.

3) Elemente der Krystallographie, 1. Aufl. S. 168.

4) Journal für practische Chemie, Bd. XIII S. 217.

Digitized by Google

mit Wasser erhält, in Chlorwasserstoffsäure vermittelst Zinks sich zu einer blauen Flüssigkeit auflöst, eine Eigenschaft, die früher nur der Titansäure, Wolframsäure und Molybdänsäure zugeschrieben wurde. Wöhler fand ferner, dafs das Tantalchlorid, durch Behandlung einer Mengung von Tantalsäure und Kohle mit Chlorgas, bei erhöhter Temperatur erhalten, bald von weifser, bald von gelblicher Farbe erhalten werden könnte, und suchte es wahrscheinlich zu machen, dafs die weifse Modification des Chlorids eine Verbindung desselben mit Tantalsäure sey [1]).

Aufser im Pyrochlor ist die Tantalsäure noch im Fergusonit von V. Hartwall [2]), im Uranotantal von meinem Bruder [3]), im Euxenit und Wöhlerit von Th. Scheerer [4]) und im Aeschynit von R. Hermann [5]) aufgefunden worden. Auch hat Nordenskiöld bemerkt, dafs man in Finnland den Tantalit, aufser zu Kimitto, noch an sechs anderen Orten gefunden habe; er selbst machte eine Untersuchung des finnischen Tantalits, und eine Beschreibung seiner Krystallform bekannt [6]).

Ich habe mich seit länger als vier Jahren mit der Untersuchung der Tantalite von verschiedenen Fundorten, und mit der aus ihnen dargestellten Tantalsäure beschäftigt. Die erste Veranlassung zu dieser Arbeit war eine Bemerkung meines Bruders, die er mir mittheilte, die nämlich, dafs die Tantalite von Bodenmais und von Nordamerika dieselbe Krystallform wie der Wolfram hät-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVIII S. 83.

2) Ebendaselbst, Bd. XVI S. 479.

3) Ebendaselbst, Bd. XXXXVIII S. 555.

4) Ebendaselbst, Bd. L S. 149.

5) Journal für practische Chemie, Bd. XXXI S. 89.

6) Poggendorff's Annalen, Bd. L S. 656.

Digitized by Google

ten. Da im letzteren die Gegenwart des Wolframoxydes vom Grafen Schaffgotsch dargethan worden ist, so würde aus der erwähnten Isomorphie eine gleiche Zusammensetzung des Wolframoxyds mit der Tantalsäure folgen, wenn man nicht in den Tantaliten selbst eine niedrigere Oxydationsstufe des Tantals als es die Tantalsäure ist, annimmt, eine Annahme, die, wie sich aus späteren Abhandlungen ergeben wird, die bei weitem wahrscheinlichere ist. — Dafs andererseits aber die Tantalsäure aus einem Atom Metall, verbunden mit zwei Atomen Sauerstoff bestehe, war mir schon seit längerer Zeit durch die Analysen des Tantalits und des Zinnsteins aus der Nähe von Fahlun durch Berzelius wahrscheinlich geworden, der in einem Zinnstein Tantalsäure gefunden hatte, so wie in den Tantaliten Zinnoxyd und Wolframsäure, welche letztere wohl als Wolframoxyd in denselben angenommen werden mufs. Auch das gemeinschaftliche Vorkommen der Titansäure und der Tantalsäure im Pyrochlor, im Euxenit und im Aeschynit läfst sich gut durch eine gleiche Zusammensetzung beider erklären.

Eine zweite mir auffallende Thatsache, die mich zu der Untersuchung der Tantalite veranlafste, ist die mangelnde Uebereinstimmung im specifischen Gewichte von Tantaliten von demselben oder von verschiedenen Fundorten bei Gleichheit der Krystallform und selbst auch der chemischen Zusammensetzung. Wollaston, als er die Tantalsäure aus dem amerikanischen Tantalite mit der aus dem finnländischen verglich, hatte schon auf den beträchtlichen Unterschied im spec. Gewicht zwischen diesen Tantaliten aufmerksam gemacht. Dieser Umstand ist indessen in sofern weniger auffallend, als der in früheren Zeiten vorgekommene Tantalit nicht deutlich krystallisirt vorgekommen ist, und die Krystallform des von Nordenskjöld beschriebenen, später aufgefundenen Tantalits von Finnland eine andere ist, als die des Tan-

Digitized by Google

talits von Nordamerika und von Bodenmais, die eine gleiche Krystallform haben, wie schon oben angeführt wurde, welche identisch mit der des Wolframs ist.

Ehe ich zu den Resultaten der Analysen übergehe, die theils ich selbst ausgeführt habe, theils von jüngeren Chemikern in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, sey es mir erlaubt, die Resultate der bis jetzt bekannten zuverlässigen Analysen der verschiedenen Tantalite anzuführen. Die meisten verdanken wir Berzelius.

I. Tantalite aus der Gegend von Fahlun.

Diese zeigten sich bei der Untersuchung in sofern merkwürdig, als sie mehr Zinnoxyd und Wolframsäure enthalten, als man in andern Tantaliten gefunden hat, so dafs man durch sie unmittelbar zu dem Isomorphismus des Zinnoxyds und des Wolframoxyds mit der Tantalsäure, oder, wie sich aus den späteren Mittheilungen ergeben wird, der niedrigeren Oxyde des Zinns, Wolframs und des Tantals geführt würde, wenn sie krystallisirt vorgekommen wären, was indessen nicht der Fall ist. — Der angegebene Gehalt von Eisen- und Manganoxyd ist in ihnen in Oxydul verwandelt worden, aber nicht der der Wolframsäure in Wolframoxyd.

Tantalite von Finbo.

	I.	II.
Tantalsäure	66,99	12,22
Zinnoxyd	16,75	83,65
Eisenoxydul	6,89	1,96
Manganoxydul	7,16	1,10
Kalkerde	2,40	1,40
	100,19 (Berzelius)	100,33 (Berzelius).

Das specifische Gewicht ist nicht angegeben.

Man sieht offenbar, dafs II. ein Zinnstein ist, in welchem ein Theil des Zinnoxyds durch Tantalsäure er-

Digitized by Google

setzt worden ist. Es wird dieſs noch mehr durch die Analyse eines in sehr kleinen Octaëdern krystallisirten Zinnsteins, ebenfalls von Finbo, bestätigt, dessen Zusammensetzung folgende war:

Zinnoxyd	93,6
Tantalsäure	2,4
Eisenoxyd	1,4
Manganoxyd	0,8
	98,2 (Berzelius).

Das spec. Gewicht dieses Zinnsteins war 6,55.

Tantalite von Broddbo.

	I.	II.	III.	
Tantalsäure	66,66	68,22	66,345	
Zinnoxyd	8,02	8,26	8,400	
Wolframsäure	5,78	6,19	6,120	
Eisenoxydul	9,55	8,60	10,504	
Manganoxydul	9,17	6,43	5,900	
Kalkerde		1,19	1,500	
	99,18	98,89	98,769	(Berzelius).

Das spec. Gewicht dieses Tantalits war 6,208 bis 6,291.

II. Tantalite aus Finnland.

Tantalite von Kimitto.

	I. Tantalit mit kaffeebraunem Pulver.		II. Tantalit mit zimmtbraunem Pulver.	
Spec. Gewicht	7,236 Ekeberg 7,03 bis 7,3 Nordenskjöld 7,05 bis 7,352 Berzelius		7,936 Ekeberg. 7,655 Nordenskjöld und Berzelius [1]).	
Tantalsäure	83,2		85,85	
Zinnoxyd	0,6		0,80	
Eisenoxydul	7,2		12,94	
Manganoxydul	7,4		1,60	
	98,4	Kalkerde	0,56	
	(Berzelius)	Kieselerde	0,72	
			102,47	(Berzelius).

1) Nach Breithaupt ist das spec. Gewicht des Tantalits von Kimitto 7,801 bis 7,841.

Digitized by Google

Wegen des Gewichtsüberschusses in der Analyse II glaubt Berzelius, dafs darin zum Theil eine niedrige Oxydationsstufe des Tantals enthalten wäre.

Tantalit von einem andern Fundort in Finnland (Tamela?) in Krystallen.

Specifisches Gewicht 7,264.

Tantalsäure	83,44
Eisenoxydul	13,75
Manganoxydul	1,12
Zinnoxyd	Spur
	98,31 (Nordenskjöld).

III. Tantalit von Bodenmais.

	I.	II.	III.
	Spec. Gewicht 6,464.		Spec. Gewicht 6,038.
Tantalsäure	75	75,0	79,65
Eisenoxydul	17	20,0	14,00
Manganoxydul	4,5	4,0	7,55
Zinnoxyd	1	0,5	0,50
	97,5	99,5	Wasser 0,05
			101,75.
	(Vogel)	(Dunin Borkowsky)	(Th. Thomson)

IV. Tantalit von Nordamerika.

Von diesem ist nur bis jetzt eine Varietät von Middletown in Connecticut von einem sehr leichten spec. Gewicht (4,8038) untersucht worden:

Tantalsäure	73,90
Eisenoxydul	15,65
Manganoxydul	8,00
Wasser	0,35
	97,90 (Th. Thomson).

Ich habe mich zuerst mit der Analyse der Tantalite von Bodenmais beschäftigt, bei denen ich gefunden hatte,

Digitized by Google

dafs die verschiedenen Krystalle, die ich früher theils vom hiesigen Mineralienhändler Hrn. Krantz, theils durch Tausch aus dem hiesigen Königl. Mineralien-Kabinette erhalten hatte, sich durch die Farbe ihres Pulvers und durch ihr specifisches Gewicht unterschieden. Breithaupt giebt das spec. Gewicht des Bodenmaiser Tantalits zwischen 6,323 und 6,462 an.

Die Analyse geschah wesentlich nach der Methode, welche Berzelius zuerst mit so glücklichem Erfolge bei der Analyse der Tantalite angewandt hatte. Das sehr fein gepulverte Mineral wurde mit einer bedeutenden Menge von zweifach schwefelsaurem Kali im Platintiegel geschmolzen; die geschmolzene Masse darauf mit vielem Wasser behandelt, das Ungelöste damit ausgekocht und vollständig ausgesüfst. Aus der Flüssigkeit fällte Schwefelwasserstoffgas einen sehr geringen Niederschlag, der aus dem Schwefelmetalle von Kupfer gemengt mit einer höchst unbedeutenden Menge von Schwefelblei und Schwefelzinn bestand; von der getrennten Auflösung wurden die Oxyde des Eisens, und des Mangans, so wie auch Kalkerde nach bekannten Methoden bestimmt.

Die unaufgelöste Tantalsäure wurde mit Ammoniak und mit Schwefelammonium behandelt, wodurch sie schwarz, und etwas Schwefelzinn aufgenommen wurde, sodann mit Chlorwasserstoffsäure, welche etwas Eisen auflöste, und endlich nach dem vollständigen Aussüfsen ihrem Gewichte nach bestimmt.

I. Krystallisirter Tantalit von Bodenmais, dessen Pulver schwarz war. Das spec. Gewicht fand ich 6,390. Die Analyse ergab mir:

Tantalsäure	81,07
Eisenoxydul	14,30
Manganoxydul	3,85
Unreines Kupferoxyd	0,13
Zinnoxyd	0,45
Spuren von Kalkerde	
	99,80.

Digitized by Google

II. Tantalit von Bodenmais von schwarzem Pulver wie beim vorhergehenden:

Tantalsäure	81,34
Eisenoxydul	13,89
Manganoxydul	3,77
Unreines Kupferoxyd	0,10
Zinnoxyd	0,19
Spuren von Kalkerde	
	99,29.

III. Tantalit von Bodenmais, von einem Pulver von dunkelrothbrauner Farbe, wenn dasselbe von grofser Feinheit dargestellt wurde. Das spec. Gewicht dieses Tantalits war in Stücken nach einem Versuche 5,701, nach einem andern 5,704; im Pulver hingegen wurde dasselbe 5,6996 befunden.

Tantalsäure	79,68
Eisenoxydul	15,10
Manganoxydul	4,65
Spuren von Kalkerde	
Unreines Kupferoxyd	0,12
Zinnoxyd	0,12
	99,67.

IV. Tantalit von Bodenmais, dessen Pulver weniger braunroth als das des vorigen, und mehr schwarz war. Das spec. Gewicht fand sich 6,021, im Pulver 6,078. Die Analyse wurde vom Hrn. Hauptmann Afdéef aus Katharinenburg angestellt.

Tantalsäure	80,64
Eisenoxydul	15,33
Manganoxydul	4,65
Kalkerde	0,21
Kupferhaltiges Zinnoxyd	0,105
	100,935.

Digitized by Google

V. Tantalit von Bodenmais, mir durch Hrn. Berghauptmann v. Wagner aus München mitgetheilt. Das Pulver desselben war dunkel rothbraun. Die Analyse wurde von Hrn. Dr. Jacobson angestellt. Derselbe fand das spec. Gewicht desselben als Pulver 5,976.

Tantalsäure	79,732
Eisenoxydul	14,768
Manganoxydul	4,772
Unreines Kupferoxyd	1,512
Zinnoxyd	0,102
	100,886.

Von den Tantaliten aus Nordamerika habe ich nicht, aus Mangel an Material, eine so grofse Reihe untersuchen können, wie von denen aus Bodenmais.

I. Tantalit aus Nordamerika ohne bestimmten näheren Fundort. Diesen Tantalit hatte ich vor längerer Zeit während eines Aufenthaltes in Paris von Hrn. Dumas erhalten. Er ist von sehr bedeutender Gröfse, $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, $3\frac{1}{2}$ Loth schwer, und mit einigen Krystallflächen. Hr. Dumas hatte ihn mit vielen anderen von einem ihm unbekannten Amerikaner erhalten, und nur aus diesem Umstande wurde geschlossen, dafs dieser Tantalit überhaupt aus Amerika stamme. — Ich sonderte, ohne den grofsen Krystall wesentlich zu verletzen, einige Bruchstücke zur Analyse ab, und übergab ihn als besondere Merkwürdigkeit dem hiesigen K. Mineralien-Kabinett.

Das Pulver dieses Tantalits ist dunkel rothbraun, das spec. Gewicht in Stücken fand ich 5,708. Die Analyse gab mir:

Tantalsäure	79,62
Eisenoxydul	16,37
Manganoxydul	4,44
Unreines Kupferoxyd	0,06
Zinnoxyd	0,47
Spur von Kalkerde	
	100,96.

Digitized by Google

II. Tantalit von Middletown in Connecticut in Nordamerika, aus dem hiesigen Königl. Mineralien-Kabinette erhalten. Derselbe war im Pulver braunroth.

Der Etiquette nach war dieser Tantalit von demselben Fundorte, wie der von Thomson untersuchte, welcher sich durch sein leichtes specifisches Gewicht auszeichnete. Es wurde deshalb das spec. Gewicht zu oft wiederholten Malen bei den verschiedenen Bruchstücken untersucht, aber obgleich dasselbe leichter befunden wurde, als das von andern Tantaliten, so zeigte es sich doch bedeutend schwerer als das von Thomson angeführte. Auch gab die Analyse weit mehr Tantalsäure, als von Thomson angegeben wird, so dafs es dadurch sehr wahrscheinlich wird, dafs an dem genannten Orte in Nordamerika Tantalite von sehr verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem spec. Gewichte vorkommen müssen.

Das spec. Gewicht des Tantalits wurde von Hrn. Dr. Jacobson in ganzen Stücken zu 5,472, in ziemlich feinem Pulver zu 5,486 bestimmt. Hr. Brooks untersuchte darauf andere Bruchstücke, und fand das spec. Gewicht des groben Pulvers desselben 5,489. Von Bruchstücken anderer Krystalle bestimmte Hr. Schlieper das spec. Gewicht in ganzen Stücken 5,469 und als Pulver 5,475. An anderen Stücken fand eben derselbe das spec. Gewicht als Pulver 5,495.

Die Analyse dieses Tantalits ist vom Hrn. Schlieper aus Elberfeld angestellt worden. Das Resultat derselben war folgendes:

Tantalsäure	78,830
Eisenoxydul	16,656
Manganoxydul	4,705
Unreines Kupferoxyd	0,071
Zinnoxyd	0,292
Kalkerde	0,452
Nickeloxyd	0,220
	101,226.

Digitized by Google

Die finnländischen Tantalite unterscheiden sich wesentlich durch ihr weit höheres spec. Gewicht, und, wenn sie krystallisirt vorkommen, durch eine andere Krystallform. Aber das spec. Gewicht der verschiedenen Bruchstücke von verschiedenen Fundorten in Finnland ist auch verschieden wie bei denen anderer Tantalite, doch scheinen die Verschiedenheiten innerhalb engerer Gränzen zu schwanken, als bei den Tantaliten aus Baiern und aus Nordamerika.

I. Tantalit von Tamela, aus nicht krystallisirten Stücken bestehend. Er war mir von Berzelius mitgetheilt worden. Das Pulver desselben war dunkel rothbraun. Das spec. Gewicht des Pulvers wurde von Hrn. Dr. Jacobson zu 7,197 bestimmt. Derselbe hat auch die Analyse desselben angestellt, welche folgendes Resultat gab:

Tantalsäure	84,15
Eisenoxydul	14,68
Manganoxydul	0,90
Kalkerde	0,07
Unreines Kupferoxyd	1,81
Zinnoxyd	0,32
	101,93.

II. Einen ähnlichen Tantalit hat Hr. Brooks untersucht:

Tantalsäure	84,70
Eisenoxydul	14,29
Manganoxydul	1,78
Unreines Kupferoxyd	0,04
Zinnoxyd	0,50
	101,81.

III. Tantalit von demselben Fundorte, aber ein Krystall, mir vom Hrn. Baron von Meyendorf mitgetheilt. Das spec. Gewicht desselben fand Hr. Wornum in Stücken 7,1877, aber in Pulver 7,144, 7,112

Digitized by Google

und 7,155 als er verschiedene Mengen desselben zu Versuchen anwandte. Die Analyse übernahm Hr. Wornum aus London: das Resultat derselben war:

Tantalsäure	77,831
Eisenoxydul	8,474
Manganoxydul	4,885
Kalkerde	0,497
Unreines Kupferoxyd	0,241
Zinnoxyd	6,807
	98,735.

Die beiden untersuchten Tantalite hatten nicht ein so hohes spec. Gewicht, als dasselbe von Nordenskjöld von dem Tantalite von Tamela angegeben wird. Aber unter den mir vom Baron von Meyendorf mitgetheilten Stufen von Tantaliten von Tamela fanden sich mehrere, die ein noch höheres specifisches Gewicht hatten. Hr. Brooks fand dasselbe bei einem Tantalite, der nicht quantitativ analysirt, sondern nur zur Bereitung von Tantalsäure benutzt wurde, zu 7,476 in Stükken und zu 7,510 als grobes Pulver.

Um nach diesen Untersuchungen ein richtiges Bild von der Zusammensetzung der Tantalite von Bodenmais und von Nordamerika zu erhalten, war es nöthig, die erhaltenen Tantalsäuren selbst einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Denn vergleicht man nach dem bisher angenommenen Sauerstoffgehalt der Tantalsäure denselben mit dem der Basen, des Eisen- und des Manganoxyduls, so findet man, dafs derselbe in keinem einfachen Verhältnifs steht, während bei den finnländischen Tantaliten ein solches wohl stattfindet. Bei diesen verhält sich nämlich jener zu diesem wie 3 : 1. Dieser Umstand, so wie auch zum Theil das verschiedene specifische Gewicht der Tantalite von Bodenmais, und auch der von Amerika, waren die Veranlassung zu einer sehr langen, äufserst mühevollen und zeitraubenden Arbeit,

Digitized by Google

deren Resultate in mehreren Abhandlungen in diesen Annalen mitgetheilt werden sollen.

Es wäre mir nicht möglich gewesen, dieser Arbeit die Ausdehnung zu geben, welche sie erhalten hat, wenn ich nicht durch die Güte des Hrn. Dr. Wittstein in München eine bedeutende Menge vom Baierschen Tantalite, mehr als ein halbes Pfund zu einem sehr wohlfeilen Preise erhalten hatte. Nur hierdurch wurde ich in den Stand gesetzt, die Versuche in einem gröfseren Maafsstabe anstellen zu können. Aber nachdem ich mich lange mit der Tantalsäure aus dem Baierschen Tantalite beschäftigt hatte, hätte ich dieselbe nicht mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite vergleichen können, welche unstreitig wohl die ist, mit welcher Berzelius die meisten seiner Untersuchungen angestellt hat, wenn ich nicht von Berzelius selbst mit Material dazu unterstützt worden wäre. Ich erhielt von ihm einige Stücke des Tantalits von Tamela. Aber die Menge der daraus erhaltenen Tantalsäure reichte nicht aus, um den Versuchen einige Ausdehnung zu geben, welche sie erst erlangen konnte, nachdem mir Hr. Baron v. Meyendorf die sämmtlichen Stufen vom finnländischen Tantalite aus seiner Sammlung mitgetheilt hatte. Nur durch diese grofse Liberalität bin ich in den Stand gesetzt worden eine ausführliche Vergleichung zwischen den Tantalsäuren aus dem finnländischen und dem baierischen Tantalite anstellen zu können.

Ich habe mich mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalit erst seit dem Anfange dieses Jahres beschäftigen können; die früheren Untersuchungen geschahen alle mit der Säure aus dem baierschen und einige wenige auch mit dem aus dem nordamerikanischen Tantalit. Bei der Untersuchung dieser Säure fiel es mir zuerst auf, dafs sie, aus verschiedenen Krystallen bereitet, ein verschiedenes spec. Gewicht zeigte, und ich bemerkte, dafs, je höher das spec. Gewicht der angewand-

Digitized by Google

ten Tantalite war, desto gröfser auch das der daraus dargestellten Säure sich zeigte. Folgende Beispiele dienen als Bestätigung dieser Bemerkung.

1) Tantalit von Bodenmais von schwarzem Pulver, spec. Gewicht 6,390, analysirt von mir (S. 327). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 6,542.

2) Tantalit von Bodenmais von etwas dunkel braunrothem Pulver, spec. Gewicht 6,021 bis 6,078, analysirt von Afdéef (S. 328). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 6,13.

3) Tantalit von Bodenmais von dunkel rothbraunem Pulver, spec. Gewicht 5,701 bis 5,6996, analysirt von mir (S. 328). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 5,605.

4) Tantalit von Nordamerika von dunkel braunrother Farbe, spec. Gewicht 5,708, analysirt von mir (S. 329). — Spec. Gewicht der daraus dargestellten Säure 5,452.

Am leichtesten fand ich das spec. Gewicht der Tantalsäure aus dem Uranotantal von Sibirien, dessen Analyse ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde. Die zum Versuche angewandte Menge war indessen sehr gering, so dafs er kein volles Vertrauen verdient.

Ich legte früher auf diese Versuche ein gewisses Gewicht. Als ich indessen später eine Reihe von Untersuchungen über das spec. Gewicht der Titansäure anstellte, und fand, dafs dasselbe verschieden sey, je nach den Temperaturen, welchen sie ausgesetzt worden war [1]), so habe ich diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Ich wurde indessen hierdurch veranlafst, in der Tantalsäure des Tantalits von Bodenmais mehr als eine Säure zu vermuthen, durch deren verschiedene relative Mengen die Verschiedenheiten im spec. Gewicht der Tantalite und der daraus dargestellten Säuren sich erklären liefsen.

Indem ich die verschiedenen Säuren in der Tantal-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LXI S. 507.

Digitized by Google

säure des baierschen Tantalits von einander zu trennen suchte, stiefs ich auf unerwartete Schwierigkeiten, und ich konnte damit erst auf's Reine kommen, nachdem ich sie mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite verglichen hatte.

Diese Arbeit werde ich in ihrer Ausführlichkeit in späteren Abhandlungen, und nur die wichtigsten Resultate, die ich erhalten, hier kurz mittheilen.

Die Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalit besteht wesentlich, wie ich glaube, nur aus einer Substanz; sie ist identisch mit der, welche Berzelius in seinen Abhandlungen über dieselbe, und in den früheren Auflagen seines Lehrbuches beschreibt, Nur in der letzten Auflage desselben [1]) giebt er, nach den von Wöhler erhaltenen Resultaten, der eine Tantalsäure aus dem Pyrochlor und aus dem baierschen Tantalite zu seinen Versuchen anwandte, der Tantalsäure einige Eigenschaften, welche der, aus dem finnländischen Tantalite bereiteten, nicht zukommen.

Es versteht sich von selbst, dafs für die Säure aus dem finnländischen Tantalite der Name Tantalsäure beibehalten werden mufs.

Die Säure aus dem baierschen Tantalite, mit dessen Untersuchung sich Berzelius nie beschäftigt hat, besteht aus zwei Säuren, von denen die eine sehr viele Aehnlichkeit mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite hat, und von welcher ich in der nächsten Abhandlung umständlicher sprechen werde. Auch die andere Säure hat Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, unterscheidet sich jedoch in mancher Hinsicht wesentlich von derselben. Sie ist das Oxyd eines Metalls, das sich von den bisher bekannten unterscheidet. Ich nenne dasselbe *Niobium* und sein Oxyd *Niobsäure*, von Niobe, der Tochter des Tantalus, um durch den Namen die Aehn-

1) Bd. II S. 368 der fünften deutschen Auflage.

Digitized by Google

lichkeit mit dem nach letzterem benannten Metalle und dessen Oxyde anzudeuten.

Die Tantalsäure und die Niobsäure sind zwei metallische Säuren, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften die meiste Aehnlichkeit mit der Titansäure und dem Zinnoxyde haben, und denen allen man wohl dieselbe atomistische Zusammensetzung zuschreiben könnte. Beide sind als Hydrate und im geglühten Zustande weifs, beide zeigen eine starke Feuererscheinung, wenn sie aus dem ungeglühten Zustande in den geglühten übergehen. Die geglühte Tantalsäure wird erhitzt nur höchst unbedeutend gelblich, die Niobsäure stark gelb; beim vollständigen Erkalten aber werden beide wieder so weifs wie vor dem Glühen. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein weifses Pulver ohne Glanz, die Niobsäure hingegen besteht nach dem Glühen aus Stückchen von starkem Glanze, von einem ähnlichen wie ihn die durch Ammoniak gefällte und nachher geglühte Titansäure zeigt, nur mit dem Unterschiede, dafs die Farbe von letzterer bräunlich ist, während die Niobsäure vollkommen weifs erscheint.

Die Tantal- und Niobsäure verbinden sich leicht mit den Alkalien, und treiben beim Schmelzen die Kohlensäure aus denselben. Die Niobsäure bildet aber eine schmelzbarere Verbindung als die Tantalsäure.

Die Verbindungen der beiden Säuren mit Kali und Natron sind im Wasser auflöslich. Aber zwischen beiden Alkalien findet ein sehr bemerkenswerther Unterschied hinsichtlich ihres Verhaltens zur Tantalsäure und Niobsäure statt. Die Verbindungen beider sind in einem Ueberschufs einer Auflösung von Kalihydrat und kohlensaurem Kali auflöslich, sehr schwer auflöslich aber in einem Ueberschufs von Natronhydrat und kohlensaurem Natron. Aber das niobsaure Natron ist im überschüssigen Natron weit schwerlöslicher, als das tantalsaure Natron, und fast unlöslich darin. Ist die Tantal-

säure

Digitized by Google

säure mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so löst sich auch im bloſsen Wasser das tantalsaure Natron lange nicht vollständig auf, sondern der gröfste Theil bleibt darin unaufgelöst und bildet mit Wasser eine Milch. Dieſs findet beim Zusammenschmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Natron nicht statt. Das niobsaure Natron kann in deutlichen kleinen Krystallen und als krystallinisches Pulver erhalten werden, und ist vollständig auflöslich im Wasser.

Aus den Auflösungen der tantalsauren und niobsauren Alkalien fällen Säuren Tantalsäure und Niobsäure. Es ist besonders die Schwefelsäure, wodurch sie vollständiger als durch andere Säuren gefällt werden. Verdünnte Schwefelsäure fällt in der Kälte die Tantalsäure aber lange nicht vollständig, wohl aber durch's Kochen, während die Niobsäure unter gleichen Umständen schon in der Kälte vollständig niedergeschlagen wird. — In der Auflösung des tantalsauren Natrons bringt Chlorwasserstoffsäure nur eine Opalisirung hervor, und durch ein grofses Uebermaafs der Säure kann man eine beinahe vollständige Auflösung bewirken; beim Kochen fällt dann die Tantalsäure, aber nicht vollständig. In der Auflösung der Tantalsäure im Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure bringt Schwefelsäure eine Fällung hervor. Die Auflösung von niobsaurem Natron wird durch Chlorwasserstoffsäure stark getrübt, aber nicht die ganze Menge der Niobsäure in der Kälte gefällt, wohl aber durch's Kochen; ist aber die Chlorwasserstoffsäure im grofsen Uebermaafs hinzugefügt worden, so fällt durch's Kochen nicht mehr die ganze Menge der Niobsäure.

Oxalsäure bringt weder in der Auflösung der tantalsauren noch der niobsauren Alkalien eine Fällung hervor, und entsteht eine Trübung bei Gegenwart von zu viel Alkali, so verschwindet sie durch ein Uebermaafs von Oxalsäure. Essigsäure hingegen bewirkt Fällungen in jenen Auflösungen.

Digitized by Google

Eben so werden die Auflösungen der alkalischen Salze durch Chlorammonium gefällt.

Wird die Auflösung des tantalsauren Natrons mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfeltinktur darin einen lichtgelben Niederschlag. Es entsteht dieselbe Fällung durch Galläpfeltinktur, wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden war, oder wenn durch Schwefelsäure ein dicker weifser Niederschlag von Tantalsäure sich gefällt hat; letzterer nimmt durch Hinzufügung von Galläpfeltinktur nach einiger Zeit dieselbe lichtgelbe Farbe an. — In den Auflösungen des niobsauren Natrons entsteht unter ähnlichen Umständen ein dunkel oranienrother Niederschlag, von einer ähnlichen, doch nicht gleichen Farbe, wie er durch Galläpfeltinktur in Auflösungen der Titansäure hervorgebracht wird.

Freie Alkalien lösen beide Fällungen auf; sie entstehen auch selbst nicht in den Auflösungen der neutralen alkalischen Salze, sondern erst nach einem Zusatze von Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoffsäure.

Ich halte die Galläpfeltinktur für eins der besten Reagentien, um kleine Mengen von Tantalsäure und von Niobsäure in sauren Flüssigkeiten aufzufinden. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs wenn beide metallische Säuren in Oxalsäure aufgelöst waren, oder diese Säure, so wie mehrere organische Säuren, die nicht flüchtig sind, zu einer Auflösung oder einen Niederschlag von Tantal- oder Niobsäure gesetzt werden, Galläpfeltinktur keine Fällungen giebt.

In der Auflösung des tantalsauren Natrons, wenn sie mit einem oder einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, bringt Kaliumeisencyanür einen gelben flockigen Niederschlag hervor, der etwas auflöslich in vieler Chlorwasserstoffsäure ist. — Unter ähnlichen Umständen wird in der Auflösung des

Digitized by Google

niobsauren Natrons ein stark rother Niederschlag erzeugt, der einige, doch entfernte Aehnlichkeit mit der durch Niobsäure und Galläpfeltinktur bewirkten Fällung hat. In vieler Chlorwasserstoffsäure ist derselbe ebenfalls nur unbedeutend löslich.

Kaliumeisencyanid giebt mit Auflösungen von tantalsaurem Natron einen flockigen weifsen, mit denen des niobsauren Natrons einen stark gelben Niederschlag.

Wird zu der Auflösung des tantalsauren Natrons eine Säure gesetzt, und dann eine Zinkstange hineingestellt, so erfolgt dadurch keine Veränderung; nach längerer Zeit scheidet sich beim Zutritt der Luft durch das aufgelöste Zinkoxyd weifse Tantalsäure aus, wenn vorher durch Chlorwasserstoffsäure eine fast vollständige Auflösung bewirkt worden war. — Wird hingegen die Auflösung des niobsauren Natrons mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die dadurch erzeugte Fällung durch hineingestelltes Zink bald schön blau, und um so schneller, je mehr freie Säure vorhanden war. Nach längerer Zeit wird die blaue Farbe schmutziger, endlich braun, und es setzt sich ein schwerer brauner Niederschlag ab. Da Wöhler eine ähnliche Erscheinung bei der Tantalsäure aus dem Pyrochlor, und mein Bruder bei der des Uranotantals beobachtet haben, so würde aus diesen Versuchen die Gegenwart der Niobsäure in beiden genannten Mineralien folgen.

Das Tantalchlorid, durch Behandlung der Tantalsäure mit Kohle und Chlorgas erhalten, ist gelb, leicht schmelzbar und leicht flüchtig. Das Niobchlorid, auf ähnliche Weise aus der Niobsäure erhalten, ist vollkommen weifs, unschmelzbar und sehr schwer flüchtig.

Wird über Tantalchlorid trocknes Ammoniakgas geleitet, so wird dasselbe davon absorbirt, aber nicht besonders lebhaft. Das Chlorid erwärmt sich dabei weit weniger, als dieis bei andern flüchtigen, namentlich bei flüssigen Chlormetallen der Fall ist. Dieis rührt indes-

Digitized by Google

sen nicht von einer geringen Verwandtschaft des Ammoniaks zum Chlorid her, sondern weil sich bei der ersten Einwirkung des Gases eine feste Rinde der erzeugten Verbindung bildet, die das darunter befindliche feste Chlorid gegen die Einwirkung des Ammoniaks schützt. Wird die entstandene Verbindung erhitzt, so wird in ihr unter Erzeugung von Chlorammonium Tantal reducirt. Diese Reduction geschieht indessen erst bei weit höherer Temperatur, als unter ähnlichen Umständen das Titan metallisch abgeschieden wird. Sie geschieht daher nur unvollständig durch die Hitze einer Spirituslampe, und erst vollständig vermittelst starken Kohlenfeuers. Man erhält dann zusammenhängende schwarze Rinden von Tantalmetall, die vom Wasser nicht verändert werden, womit also dasselbe von allen anhängendem Salmiak ausgewaschen werden kann. Das Waschwasser läuft von den Metallrinden vollkomnen klar ab. An der Luft erhitzt verbrennt die Rinde unter starker Feuererscheinung zu weifser Tantalsäure. Von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es fast gar nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen, wie diefs auch schon Berzelius bemerkt hat, wohl aber in der Kälte merkwürdig leicht und schnell, unter Entbindung von rothen Dämpfen, von einer Mengung von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure, wie diefs auch schon Berzelius hervorgehoben hat.

Niobchlorid wird durch die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases gelb, und erhitzt sich sehr dadurch, unstreitig weil es wegen seiner Unschmelzbarkeit dem Gase eine weit gröfsere Oberfläche darbietet, als das Tantalchlorid. Die erzeugte Ammoniakverbindung erhitzt, wird sogleich, unter Bildung von Chlorammonium, schwarz durch reducirtes Niob, und die Reduction scheint schon bei einer geringeren Hitze vor sich zu gehen, als die des Tantals. Das reducirte Metall ist pulverförmig und schwarz. Wird es mit Wasser vom anhängenden

Digitized by Google

Salmiak ausgewaschen, so läuft dieſs klar ab, so lange es noch von diesem Salze aufgelöst enthält, trübt sich aber durch aufgeschlämmtes Metall, wenn das Auswaschen beinahe vollendet ist. Es wird dieſs indessen durch einige wenige Tropfen Alkohol verhindert; man kann dann so lange aussüſsen, bis das ablaufende Wasser die salpetersaure Silberoxydauflösung nicht mehr trübt. An der Luft erhitzt verbrennt das Niob unter starker Erglühung zu weiſser Niobsäure. Wie das Tantal wird es nicht von Salpetersäure und von Königswasser auch beim Kochen angegriffen, wohl aber wie dieses schon in der Kälte, unter Entbindung von rothen Dämpfen, von einer Mengung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure.

Nimmt man für die Tantalsäure und für die Niobsäure eine gleiche atomistische Zusammensetzung an, so ist das Atomgewicht des Niobs gröſser als das des Tantals.

Diese Angaben mögen für jetzt hinreichen, um das Niobium als ein eigenthümliches, und ein vom Tantalum bestimmt verschiedenes Metall erkennen zu lassen. Sein Oxyd, die Niobsäure, vollkommen rein darzustellen, ist sehr schwer. Gewiſs werden sich künftig leichtere Methoden finden lassen, um es vom gröſsten Zustand der Reinheit zu bereiten, aber die Art, welche ich anwandte, war die zeitraubendste und langwierigste. Unstreitig wäre ich nicht zu den Resultaten gelangt, die ich erhalten, wenn ich mich nicht der thätigsten und unverdrossensten Hülfe des Hrn. Weber, meines Gehülfen, zu erfreuen gehabt hätte. Er hat den mühevollsten Theil der Arbeit ausgeführt.

Digitized by Google

VI. *Messungen des Regenbogens; von J. G. Galle.*

Mit Bezug auf die Untersuchungen von Airy (in diesen Annalen, Ergänzungsband S. 232) und von Miller (Bd. LIII S. 214) theile ich hier einige im Jahr 1843 ermittelte Distanzen des Regenbogens von der Sonne mit. Es sind die folgenden:

1843.		Distanz von der Sonne.	Red. auf den hellsten Theil d. Spectr.	Distanz des hellsten Theils von der Sonne.
Mai 28	Aeufserstes Roth	137° 48′,7	+40′,0	138° 28′,7
	Roth	138 1,5	+29,0	138 30,5
	Gelb	138 33,6	0,0	138 33,6
	Blau	139 5,9	—31,2	138 34,7
Juni 22	Aeufserstes Roth	138 16,0	+40,0	138 56,0
Juli 1	Gelb	138 16,9	0,0	138 16,9
	zw. Grün u. Blau	139 8,6	—21,2	138 47,4
	Blau	139 15,3	—31,2	138 44,1
	Violett	139 28,1	—76,0	138 12,1
	Roth	138 8,9	+29,0	138 37,9
	Grün	138 40,8	—12,0	138 28,8
	Violett	139 6,3	—76,0	137 50,3
	Roth	137 38,8	+29,0	138 7,8
	Gelb	138 29,6	0,0	138 29,6
	Grün	138 48,5	—12,0	138 36,5
	Blau	139 1,4	—31,2	138 30,2
Juli 24	Violett	139 14,0	—76,0	137 58,0

Diese Messungen sind so ausgeführt, dafs ich die *Zeit* beobachtete, wenn der untere Theil des Regenbogens gewisse terrestrische Objecte berührte, deren Azimuth und Höhe ich später bestimmte und mit den aus dem astronomischen Jahrbuche für die betreffende Zeit

Digitized by Google

entnommenen Oertern der Sonne verglich. Dabei ist die Refraction der Sonne, deren Einfluſs für den in der Nähe des Horizonts liegenden Theil des Regenbogens gering ist, vernachlässigt. Die Azimuthe der terrestrischen Objecte sind durch ein terrestrisches Object bestimmt, dessen Azimuth theils anderweitig bekannt war, theils durch Vergleichung mit einem Azimuthe der Sonne geprüft wurde. Die Reduction auf den hellsten Theil des Spectrums ist nach der von Fraunhofer gegebenen Zeichnung des Sonnenspectrums approximativ ermittelt, und kann aus mehreren Gründen auf keine grofse Genauigkeit Anspruch machen. Nimmt man ohne Rücksicht auf die vorkommenden Differenzen aus allen 17 — von einander unabhängigen — Bestimmungen das Mittel, so erhält man 138° 27′,2 oder für den Halbmesser des Regenbogens:

41° 32′,8.

Genau stimmt hiermit überein, was Hr. Prof. Miller in Cambridge (*Transact. Cambr. soc. VII P. III*) an künstlichen Regenbogen gefunden hat, nämlich 41° 32′. Der theoretische Halbmesser des Regenbogens ist (siehe ebendaselbst) 41° 27′, der geometrische Halbmesser 41° 53′,6. Nimmt man bei den obigen Messungen die Farben Roth bis Gelb (welches die bestimmteren sind) und Grün bis Violett zusammen, so erhält man aus den acht Messungen durch die ersteren Farben 41° 29′,9, aus den neun Messungen durch die letzteren 41° 35′,3.

Digitized by Google

VII. *Methode, den Widerstand eines Galvanometers zu bestimmen; von F. C. Henrici.*

(Briefliche Mittheilung.)

Harste, 8. October 1844.

— Die vortreffliche Abhandlung Wheatstone's im achten Hefte Ihrer schätzbaren Annalen veranlafst mich, Ihnen eine vorlängst von mir erdachte Methode zur Bestimmung des Widerstandes eines beliebigen Galvanometers mitzutheilen, welche nicht die Zuhülfenahme eines zweiten Galvanometers oder einer zweiten Elektricitätsquelle, sondern lediglich die Anwendung einer einfachen, thermo-elektrischen Kette erfordert. Obgleich es keine Schwierigkeit haben würde, den Widerstand einer solchen Kette mit Hülfe des vorhandenen Galvanometers, ohne dessen Widerstand zu kennen, zu bestimmen, so ist es doch einfacher, die Dimensionen derselben so zu nehmen, dafs ihr Widerstand vernachlässigt werden kann.

Sey nun, für einen gewissen constanten Temperaturunterschied der Verbindungsstellen der Kette, k_1 deren elektromotorische Kraft, r der Widerstand des Galvanometers, w_1 ein beliebiger eingeschalteter Widerstand und q_1 die Stromstärke, so haben wir:

$$q_1 = \frac{k_1}{r + w_1}.$$

Wird der Widerstand w_1 verändert und gleich w_2, so wird die entsprechende Stromstärke:

$$q_2 = \frac{k_1}{r + w_2}.$$

Ist für einen andern constanten Temperaturunterschied in der Kette k_2 deren elektromotorische Kraft, so kann man vermittelst eines entsprechenden Widerstandes w'_1 die Stromgröfse q_1 herstellen, so dafs auch

Digitized by Google

$$q_1 = \frac{k_2}{r + w'_1}$$

ist, und eben so ist die Stromgröfse q_2 durch Einführung eines andern Widerstandes w'_2 herzustellen, also auch:

$$q_2 = \frac{k_2}{r + w'_2}.$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Elimination von q_1, q_2, k_1 und k_2:

$$r = \frac{w_2 w'_1 - w_1 w'_2}{w_1 + w'_2 - (w_2 + w'_1)}.$$

Es hat nicht die geringste Schwierigkeit, die Bedingungsgleichungen durch Anwendung beliebig vieler Temperaturunterschiede in der Kette und entsprechender Widerstände beliebig zu vervielfältigen, so dafs auf diesem Wege in der Bestimmung von r die Genauigkeit sich beliebig steigern läfst. Durch Hinzufügung noch eines Paares von Messungen würde man drei unabhängige Gleichungen für r erhalten, wie es aus dem Bildungsgesetz obiger Gleichung, welcher sich die allgemeinere Form

$$r = \frac{w_n w'_m - w_m w'_n}{w_m + w'_n - (w_n + w'_m)}$$

geben läfst, leicht zu erkennen ist.

Wenn man es mit grofsen Widerständen zu thun hat, so ist es vortheilhaft, die Drahtlängen zu ermitteln, durch deren Hinzufügung oder Weglassung die Ablenkung der Nadel nicht merklich geändert wird, und die Hälfte derselben mit in Rechnung zu nehmen [1]). Diese

1) Nach einem ähnlichen Princip kann man mit Vortheil bei Längentheilungen verfahren. Wenn nämlich eine solche Theilung mit sehr kleinen Theilen und einem Vernier versehen ist, welcher wieder sehr kleine Theile von diesen anzeigen soll (wenn z. B. eine Theilung in Viertelmillimeter vermittelst eines Verniers $\frac{1}{100}$ Millimet. angeben soll), so werden, wenn die Theilstriche nicht von der äufsersten Feinheit sind, stets mehre Theilstriche der Haupttheilung und des Verniers zusammenfallen. Dennoch ist eine so weit getriebene Theilung nicht unnütz; denn wenn man von den gedeckten Theilstrichen des Verniers den mittleren annimmt, so wird die beabsich-

Digitized by Google

Beobachtungen erfordern nur, dafs man (was ja ohnehin immer rathsam ist) die Nadel oder deren Zeiger stets auf einem Theilstrich einspielen lasse.

Die von Hrn. W. angegebene Methode zur empirischen Graduirung der Galvanometer (S. 543) ist auch mir seit längerer Zeit als die einfachste erschienen; dafs sie vollkommen genau ist, leuchtet von selbst ein. Bei genauen Messungen wird man sich jedoch auf solche Graduirung niemals verlassen dürfen, sondern wohl thun, in jedem gegebenen Falle die Stromgröfsen direct zu bestimmen.

Bei Galvanometern mit einer einfachen Nadel läfst sich auch die Methode der Sinusbussole ohne eine zweite Kreistheilung anwenden, wenn das Galvanometer die erforderlichen Drehungen mit Genauigkeit zuläfst, indem man, um einen Drehungswinkel zu ermitteln, nur den Leitungsbogen öffnen darf, wodurch die Nadel in den magnetischen Meridian zurückkehrt und den gesuchten Winkel unmittelbar anzeigt. Durch Benutzung *constanter* Ablenkungswinkel von verschiedener Gröfse kann diese Methode noch sehr erweitert werden. Aber auf Galvanometer mit empfindlichen Doppelnadeln ist sie schon wegen der Kleinheit der Skale nicht anwendbar. Auch habe ich (was ebenfalls im Wege stehen würde) bei meinem Galvanometer von 1500 Windungen feinen Kupferdrahts schon eine bedeutende magnetische Wirkung des Kupferdrahts auf die Doppelnadel wahrgenommen, welche Ablenkungen derselben von mehr als 5° hervorbrachte, und nur durch Verminderung der Astasie des Nadelsystems aufgehoben werden konnte, aber doch in so weit bemerkbar geblieben ist, dafs sie ihren Einfluſs äufsert, sobald die den Drahtwindungen gestattete Null-Linie der Kreistheilung mit diesen nur unmerklich

tigte Feinheit der Messung doch erreicht, und es werden zugleich kleine Fehler der Theilung in ihrer Wirkung beträchtlich vermindert und zum Theil ganz aufgehoben.

Digitized by Google

aus der der Gleichgewichtslage des Nadelsystems entsprechenden Stellung verrückt wird. Die Richtkraft dieses Nadelsystems wird auch jetzt noch durch die Torsionskraft eines mitgetheilten Coconfadens beträchtlich überwogen, und dasselbe ist deshalb an einem abgetrennten einfachen Seidenfaden aufgehängt.

Da galvanometrische Bestimmungen im Allgemeinen nur mit constanten Elektricitätsquellen ausgeführt werden können, so erscheint die Anwendung thermo-elektrischer Apparate dazu besonders wünschenswerth. Ihr steht nur die Schwierigkeit der Durchleitung der von solchen gelieferten Ströme durch Flüssigkeiten entgegen. Diese ist aber nach meinen Erfahrungen durch die Anwendung *oxydabler* Elektroden auf die leichteste Weise zu beseitigen. So habe ich gefunden, dafs die schwächsten thermo-elektrischen Ströme schon vermittelst Neusilberdrähte (viel mehr noch vermittelst oxydablerer Metalle) durch gesäuertes Wasser hindurchgeleitet werden können; durch Kupfervitriollösung erfolgt der Durchgang derselben vermittelst kupferner Elektroden ausnehmend leicht. Auch durch rasche Alternation kann ihre Durchleitung durch Flüssigkeiten bewerkstelligt werden. Es kommt eben immer nur auf eine möglichste Verminderung der Polarisation an. Diese ist übrigens in der Daniell'schen Kette noch nicht vollkommen aufgehoben; denn wenn man in die Kupferlösung derselben zwei durch ein Galvanometer verbundene homogene Kupferdrähte einsenkt, und den einen derselben zuerst auf kurze Zeit mit dem Zink der Kette und darauf mit dem andern Drahte verbindet, so erfolgt eine namhafte, der entwickelten Polarisation entsprechende Ablenkung der Galvanometernadel. Man mufs hieraus schliefsen, dafs der durch den Strom der Kette ausgeschiedene Wasserstoff, wie rasch er auch durch die Kupferlösung absorbirt wird, doch noch Zeit behält, eine schwache elektromotorische Wirkung hervorzubringen.

Digitized by Google

VIII. *Zur Bestimmung der Lichtstärke bei Erzeugung photographischer Bilder; von A. Lipowitz.*

In Dingler's polytechnischem Journal, Bd. XCIII Heft 1, findet sich ein Abdruck aus dem Gewerbeblatt für's Königreich Hannover, woselbst Dr. Heeren ein Verfahren angiebt, durch Chlorsilberpapier die jedesmalige Lichtintensität des Lichts zu erfahren, oder eigentlich die Zeit, welche der Daguerreotypist bedarf, um die Platte in der geöffneten Camera obscura zu lassen. Das Verfahren von Dr. Heeren ist bekanntlich weder neu noch probat, denn dasselbe ist erfolglos von Mehreren und auch von mir versucht worden; insbesondere ist dasselbe beim Portraitiren *durchaus* unpractisch. Mir ist es nie gelungen, in dem schwachen Lichte und der kurzen Zeit, welche ich zur Erzeugung photographischer Portraits bedarf, eine bemerkbare und bestimmte graue Farbe des Chlor-, Jod- oder Bromsilberpapiers hervorzubringen; es dürfte auch jedem wirklich geübten Daguerreotypisten schwer werden.

Nothwendige Bedingungen zur Erzeugung von Lichtbilder-Portraits nach der vervollkommneten Methode Daguerre's [1]) sind die, dafs die abzubildende Person keinem starken Lichte ausgesetzt wird und dennoch nur kurze Zeit sitzen darf. — Je gröfser mithin die Fertigkeit des Künstlers in Behandlung der Platten und die Kenntnifs der dazu verwendeten Substanzen, um so sicherer wird er beiden Bedingungen entsprechen, und satte Bilder mit ausgezeichneten plastischen Details erhalten.

Hr. Dr. Heeren tadelt nun das von mir angegebene Verfahren, wonach ich die jedesmalige Pupillen-

1) Womit jedoch nur die Verbesserungen und Erfindungen gemeint sind, welche von Andern gemacht wurden.

Digitized by Google

gröfse zur Messung der Lichtintensität anwende [1]), und er sagt:

»allein schon bei jenen Helligkeitsgraden, welche dem Photographen am bequemsten sind, ist der Durchmesser der Pupille eines gesunden Auges so klein, dafs eine auch nur annähernd genaue Messung, wenigstens auf die angegebene Art mittelst des Spiegels, wie sich ein Jeder durch einen Versuch überzeugen wird, fast zu den Unmöglichkeiten gehört.«

Dem mufs ich widersprechen. Bei einem Bilde, welches den Ausdruck des Gesichts unverändert, nicht verzerrt wieder geben soll, mufs nothwendigerweise das Auge in seinen Details vorhanden seyn; wie sollte dieses erscheinen, wenn die Person in einem Lichte sitzt, welches so stark, dafs man nicht einmal die Pupillengröfse eines gesunden Auges im Spiegel beobachten kann? Wohl nur ein Anfänger oder ein Dilettant der Daguerreotypie braucht ein so scharfes Licht, der fertige Arbeiter sucht sich's zu mäfsigen, und bringt dadurch Ruhe und den richtigen Ausdruck in's Bild. Leider finden wir aber diese Eigenschaften so selten in den Bildern, weil die Arbeiter aus Unerfahrenheit und geringer Uebung schlechte Bilder liefern, und sie durch die nachherige Fixage oder durch Staffage dem Auge angenehm machen.

Ich arbeite nur im vollen Schatten, des Sommers zur Mittagzeit nie; meine Pupillengröfse darf nie kleiner als 1 Millim. und selten 2,5 Millim. grofs seyn. Die Zeit, welche ich sitzen lasse, wechselt zwischen 10 bis 40 Secunden, und niemals höre ich Klage über schwieriges Sehen, so wie meine Bilder den Ausdruck der Wahrheit im offnen, nicht gekniffenen Auge tragen. In jedem Bilde, selbst bei denen, wo der Kopf kaum die Gröfse eines Silbergroschens hat, kann man die Pupille mit blofsem Auge wahrnehmen, und der Lichtpunkt fehlt in keinem Bilde; bei Bildern, wo die Köpfe kaum Erb-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LXI S. 140.

Digitized by Google

sengröfse haben, sieht man mit bewaffnetem Auge deutlich die Pupille angedeutet.

Somit glaube ich Hrn. Dr. Heeren's Ansicht widerlegt zu haben, denn meine Bilder zeigen im verjüngten Maafsstabe, was Hr. Dr. Heeren im natürlichen nicht sehen konnte, ein Zeichen, dafs ihm die nöthige Uebung zur Erlangung guter photographischer Portraits fehlt, denn von diesen kann nur die Rede seyn.

Nicht jeder Maler ist ein Künstler, und nicht Jeder, der Farben präparirt, kann malen; eben dasselbe gilt vom Daguerreotypisten. Um in der Photographie Gutes zu leisten, mufs man Meister im Präpariren der Platte seyn, sich sein Licht zu wählen wissen und genau seinen Apparat kennen; durch lange fortgesetzte Uebung kommt man denn endlich zu Sicherem. Dem geübten Daguerreotypisten wird dann die Beobachtung der Pupillengröfse ein sicheres Maafs der Zeit zum Sitzen angeben, so wie ein Urtheil über das Gelingen der Bilder.

IX. *Ueber die Entdeckung der Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten.*

Ganz allgemein wird Parrot sen. bei uns als erster Entdecker der Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten angesehen, und entschieden gebührt ihm auch die Priorität vor Dutrochet, der diese Klasse von Erscheinungen unter dem Namen *Endosmose* erst i. J. 1826 beschrieb, während Parrot, wie er selbst kürzlich angegeben (*Compt. rend. T. XIX p.* 607), seine Beobachtung i. J. 1803 gemacht hat.

Es ist indefs bisher übersehen, dafs gerade derselbe Fall, den Parrot beobachtete, schon über 50 Jahre früher von Nollet ausführlich beschrieben wurde. Hr.

Digitized by Google

A. Bellani, dem wir diesen Nachweis verdanken, hat in Majocchi's *Annali di Fisica etc. Vol. X p.* 276 die bezügliche Stelle aus der *Histoire de l'acad roy. des Sciences, Année* 1748, *p.* 101 (*Paris* 1752) mitgetheilt, die wir hier buchstäblich wieder geben wollen:

„*J'en avais rempli (de l'esprit de vin) une fiole cylindrique, et l'ayant couverte d'un morceau de vessie mouillée et ficelée au col du vaisseau, je l'avais plongée dans un grand vase plein d'eau, afin d'être sûr qu'il ne rentrât aucun air dans l'esprit de vin. Au bout de cinque au six heures, je fus tout surpris de voir que la fiole était plus pleine qu'au moment de son immersion, quoiqu'elle le fût alors autant que ses bords pouvaient le permettre; la vessie qui lui servait de bouchon, était devenue convexe et si tendue, qu'en la piquant avec une épingle, il en sortit un jet de liqueur qui s'éleva à plus d'un pied de hauteur.*

. . . Après quelques réflexions, je vis bien que ce qui soulevait ainsi la vessie, qui servait de bouchon à la fiole, ne pouvait être que de l'eau qui s'y était introduite; je m'en assurai même par une autre expérience qu'on peut regarder comme l'inverse de la première: je remplis d'eau une pareille fiole, que je bouchai aussi avec un morceau de vessie mouillée, et l'ayant plongée dans de l'esprit de vin, je vis cette espèce de bouchon s'enfoncer peu a peu, et l'eau qui était dessous diminuer de même et laisser du vuide dans le vaisseau . . ."

„*. . . En y réfléchissant, je pensai que la vessie pourrait bien être plus perméable à l'eau pure qu'à l'esprit de vin: en cas que cela fût, il était tout simple que la vessie touchée d'un côte par de l'eau, et de l'autre par l'esprit de vin, laissa passer préférablement la première de ces deux liqueurs, si l'une et l'autre se disputaient le passage. L'expérience me fit voir que j'avais assez bien deviné.*"

Digitized by Google

X. *Notizen.*

1) Leidenfrost's *Versuch auf Flüssigkeiten.* — Hr. Choron hat (wie es scheint gleichzeitig mit Hrn. Boutigny) die Beobachtung gemacht, dafs Schwefeläther, getröpfelt auf Flüssigkeiten, wie Wasser, Quecksilber, Brennöl, rauchende Salpetersäure etc., wenn sie bis 54° C. erwärmt sind, sich eben so verhält wie Wasser auf glühenden Metallflächen. (*Compt. rend. XIX, p.* 581.)

2) *Reines Eisen.* — Durch Reduction von Eisenchlorür mittelst Wasserstoff hat Hr. Peligot das Eisen theils in sehr glänzenden Octaëdern, theils in schmiedbaren Lamellen erhalten. Er glaubt, es sey das erste Mal, dafs man es zugleich rein und mit vollkommener Metallität dargestellt habe. (*Ibid. p.* 670.)

3) *Sternschnuppen.* — Die Nacht vom 10. bis 11. Aug. d. J. war wieder ausgezeichnet durch viele Sternschnuppen. In *New-Haven* beobachtete man von $9^h\,50'$ bis 3^h M. 522, die meistens auf den Kopf des Perseus zu liefen. Auch in Neapel sah man eine grofse Anzahl. (*Ibid. p.* 671.)

Digitized by Google

1844. ANNALEN No. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXIII.

I. *Ueber die Definition des Tones; von August Seebeck.*

Ich bin in eine Controverse mit Ohm gerathen über die Frage:

Wird ein Ton, dessen Schwingungsmenge m ist, ausschliefsend gebildet durch eine Bewegung von der Form $a\cos 2\pi(mt+\tau)$, *oder ist diese nur als ein besonderer Fall einer allgemeineren Form anzusehen?*

Da diese allgemeinere Form, so viel wir wissen, bei einem Tone von ungeänderter Stärke der Bedingung genügt, dafs nach Verlauf der Zeit $\frac{1}{m}$ stets derselbe Eindruck wiederkehre, so kann sie dargestellt werden durch die Reihe:

$$\left.\begin{aligned} a_1\cos 2\pi(mt+\tau_1)+a_2\cos 2\pi(2mt+\tau_2) \\ +a_3\cos(3mt+\tau_3)+\ldots.+a_0 \end{aligned}\right\} \ldots (A)$$

Jene Frage ist daher, anders ausgedrückt, diese:

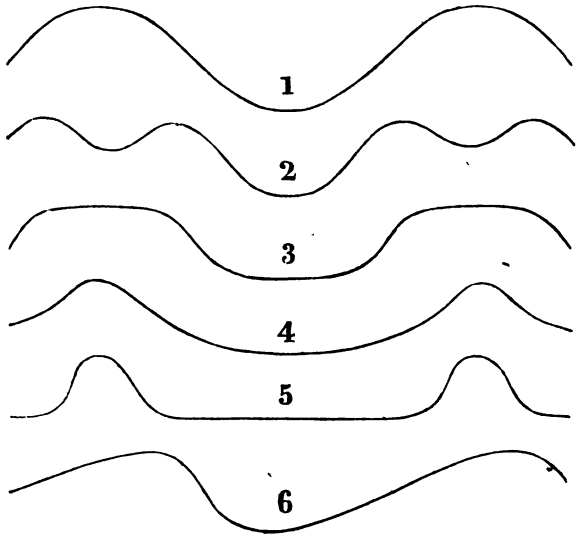
Hat an der Erzeugung des Tones m nur das erste Glied der Reihe (A) einen Antheil, oder können auch die folgenden Glieder zur Bildung dieses Tones beitragen?

Es wird gut seyn, für die beiden Annahmen, zwischen welchen hier die Frage steht, kurze Benennungen zu haben. Daher mögen die beiden genannten Formen als *engere* und *weitere* bezeichnet werden. Die *engere* Form kann durch das erste Glied jener Reihe, die *weitere*, indem sie das Wesen des Tones blofs in die periodische Wiederkehr gleicher Eindrücke setzt, durch die Summe der ganzen Reihe vorgestellt werden. Die zweite Annahme schliefst die erste nicht aus, sondern

Digitized by Google

begreift sie als einen besonderen Fall in sich. Dabei bemerke man, dafs die weitere Form nur behufs der analytischen Behandlung in Gestalt einer Sinusreihe dargestellt ist, an sich aber eines einfacheren Ausdrucks fähig seyn mag; ferner dafs sie in Gestalt jener Reihe offenbar zu weit ist, so lange die Werthe der a und τ ganz willkührlich gelassen werden, wie ich bereits früher erinnert habe; wir müssen sie aber in dieser oder wenigstens in einer eben so unbestimmten Form lassen, weil uns die nöthige Beschränkung noch ganz unbekannt ist.

Um den Sinn dieser Bemerkungen noch weniger zweifelhaft zu lassen, habe ich in Fig. 1 bis 6 mehrere Wellenskalen gezeichnet, wobei man sich die Abscissen der gezeichneten Curve proportional der Zeit, und die Ordinaten proportional der Geschwindigkeit denken mag.



Alle diese Wellenformen haben dieselbe Länge der Periode, und können, wenn $\frac{1}{m}$ diese Periode bezeichnet,

Digitized by Google

durch die Reihe (A), oder einfacher durch $f(\cos 2\pi m t)$ vorgestellt werden. Fig. 1, S. 354, entspricht dem ersten Gliede jener Reihe, also der engeren Form, und ist wohl jedenfalls geeignet, den Ton m allein zu geben; Fig. 2, S. 354, würde, wie ich anzunehmen Ursache habe, stets neben dem Tone m dessen Octave $2m$ erkennen lassen; ob aber auch Formen, ähnlich den ziemlich willkührlich gezeichneten Figuren 3 bis 6, S. 354, stets aufser dem Tone m dessen Beitöne $2m$, $3m$... hören lassen müssen, und zwar in der durch die entsprechenden Glieder der Reihe (A) bedingten Stärke, ist die Frage, um welche es sich handelt.

Ohm hat sich der engeren Form angenommen (diese Ann. Bd. LIX S. 513) und dieselbe mit dem Scharfsinne, welchen man an seinen Arbeiten kennt, an den Erscheinungen durchgeführt, welche an der Sirene beobachtet werden können. Er ist dabei zu einigen Resultaten gelangt, welche mit der Erfahrung übereinstimmen, so dafs diese Uebereinstimmung Demjenigen, welcher mit diesen Versuchen nicht vertraut ist, leicht vollständig erscheinen konnte. Ich habe jedoch (diese Ann. Bd. LX S. 449) gezeigt 1) dafs die Resultate seiner Rechnung in mehreren Punkten nicht durch die Erfahrung bestätigt werden [1]). 2) Da Ohm jene Ergebnisse nicht nur unter der Annahme der engeren Form, sondern auch unter der Voraussetzung einer besonderen Beschaffenheit der Sirenestöfse erlangt hatte, so mufste ich, um über die Zulässigkeit der ersteren zu urtheilen, die Rechnung von der letzteren befreien, und ihr zunächst von *dieser* Seite her die nöthige Allgemeinheit geben, was Ohm der Raumersparnifs wegen unterlassen hatte. Auch so noch führte die engere Form auf einige Resultate, welche durch die Erfahrung nicht bestätigt werden. Dagegen habe ich 3) gezeigt, dafs unter der Annahme der

1) Diefs gilt, aufser von den beiden letzten Nummern seiner Abhandlung, von einem Theile der Sätze S. 530 α. und S. 539 α.

Digitized by Google

weiteren Form sich *alle* an der Sirene beobachteten Erscheinungen sehr einfach erklären lassen. Die Erfahrung spricht also in keinem Falle gegen die weitere Form, wohl aber in einigen Punkten gegen die engere.

Diesen Schluſs, zu welchem ich durch eine consequente Analyse der in der Erfahrung vorliegenden Thatsachen gelangt war, hat mein gelehrter Gegner (diese Ann. Bd. LXII S. 1) durch eine neue Argumentation angefochten, welcher ich einige Bemerkungen entgegenzustellen habe, wobei ich mich, wie billig, an das halte, was wesentlich die in Rede stehende Frage betrifft [1]). Dieſs reducirt sich auf folgende Punkte:

a) Ohm folgert aus seiner Theorie, daſs zur Erzeugung eines Tones, dessen Schwingungsmenge *im* ist, nur das eine Glied der Reihe (*A*), welches dieselbe Schwingungsmenge in sich trägt, beitragen kann.

b) Obgleich dieser Satz sich der von mir vertheidigten Ansicht zu widersetzen scheine, so gebraucht ihn doch Ohm *deshalb* nicht gegen dieselbe, weil es möglich sey, daſs die folgenden Glieder der Reihe durch eine *unregelmäſsige* Folge von Eindrücken den im ersten Gliede enthaltenen Ton verstärken, wofür das Daseyn der Combinationstöne spreche.

c) Wenn auch diese Verstärkung zugestanden werde, so müsse, wie der erste Ton durch alle folgenden Glieder, so auch der zweite durch alle geraden Glieder, der dritte durch das 9te, 12te ... Glied u. s. w. verstärkt werden; dieſs führe, wenn man es sich als möglich denken wolle, dahin, daſs die Reihe (*A*) aufser dem ersten Tone auch alle folgenden eben so stark oder noch stärker hören lassen würde, wodurch sich die Annahme der weiteren Form von selbst wieder zu nichte mache.

1) Ich unterlasse es deshalb, auf einen Theil von Ohm's erster Abhandlung zurückzukommen, auf welchen dieser Gelehrte selbst kein weiteres Gewicht legt, obgleich ich sonst auch in Betreff der hierauf sich beziehenden Bemerkungen seines letzten Aufsatzes Einiges zu meiner Rechtfertigung zu entgegnen haben würde.

Digitized by Google

d) Da aber die Thatsache, dafs der erste Ton durch die höheren Glieder der Reihe (*A*) verstärkt wird, von Ohm nicht in Abrede gestellt wird, so macht dieser Gelehrte die Hypothese, dafs diese Verstärkung auf einer Täuschung beruhe, welcher unser Gehör dann ausgesetzt sey, wenn ein Hauptton von seinen Beitönen begleitet ist; es werde nämlich von uns unwillkührlich der Hauptton für stärker und die Beitöne für schwächer angesehen, als sie wirklich sind, sey es, dafs wir den letzteren gar nicht oder nur theilweise von dem ersteren trennen, oder dafs dabei noch andere Momente zu Rathe zu ziehen seyen. Zu Gunsten dieser Annahme berührt Ohm einige Fragen, welche sich dadurch erklären lassen würden, so wie den Versuch eines Freundes, welcher in der That an der Violine die Schwächung eines höheren Tones durch das Hinzunehmen seiner Unteroctave und die Verstärkung des letzteren Tones durch den ersteren wahrnahm.

Ich habe zu diesen vier Punkten Folgendes zu bemerken:

ad a) Da jener Satz *unter der Voraussetzung der engeren Form* bewiesen ist, so kann derselbe nur den Sinn haben, dafs die Reihe (*A*) keine Umformung zuläfst, vermöge welcher aus den übrigen Gliedern, mit Ausnahme des i^{ten}, ein Glied von der Form

$$a \cos 2\pi (imt + \tau)$$

hervorginge. Dieser Satz ist von Bedeutung *innerhalb* der Annahme der engeren Form, denn aus ihm fliefsen zum Theil Ohm's nachfolgende Schlüsse; allein er beweist durchaus Nichts gegen die weitere Form, und kann gegen diese nicht nur aus dem von Ohm angeführten Grunde, sondern vorzüglich deshalb nicht gebraucht werden, weil diefs ein logischer Cirkel seyn würde; denn um die Unwirksamkeit der folgenden Glieder zu beweisen, darf man natürlich nicht von der Voraussetzung ausgehen, dafs nur ein Glied von der Form des ersten den

Digitized by Google

in Rede stehenden Ton bilden könne [1]). Jener Satz kommt also für die Prüfung der weiteren Form nicht, oder doch nur indirect, in sofern er zur Kritik der engeren dient, in Betracht.

ad b) Der Ansicht, dafs eine nicht ganz regelmäfsige Folge von Eindrücken einen (wenn auch minder vollkommenen) Ton erzeugt, bin ich keineswegs entgegen, habe diefs vielmehr früher selbst durch einen meiner Sirenenversuche bestätigt, und finde auch, dafs diese Erfahrung sich der oben für den vollkommenen Ton aufgestellten weiteren Definition sehr natürlich anschliefst. Wenn aber Ohm einer solchen minder regelmäfsigen

1) Da ich keine Neigung fühle, einem so ausgezeichneten Gelehrten einen solchen fehlerhaften Schlufs, oder auch nur die Tendenz zu demselben zuzutrauen, so vermuthe ich, dafs Ohm mich in Betreff des Antheils, den ich den folgenden Gliedern zuschreibe, mifsverstanden habe. Wenn ich geglaubt hätte, dafs aus diesen ein Glied von der Form des ersten resultiren könne, so würde ich mich ja damit eben *für* die engere Form erklärt haben. Sollte vielleicht eine beiläufige Bemerkung (Bd. LX S. 480), mit welcher ich mir selbst einen möglichen Einwand zu Gunsten der von mir bestrittenen Ansicht erhob, zu einem solchen Mifsverständnifs Veranlassung gegeben haben, so wird sich dasselbe wohl durch eine genauere Beachtung jener Stelle erledigen, und hoffentlich die gegenwärtige Darstellung meine Ansicht noch weniger zweifelhaft lassen. — Wenn ich geneigt wäre eine *petitio principii* zu urgiren, wie mein geschätzter Gegner mir zutraut (s. die Anmerkung Bd. LXII S. 12), so hätte ich dazu wohl in der exceptionellen Behandlung seines ersten Aufsatzes wenigstens eben so viel Grund finden können, als in der deshalb von ihm vermiedenen allgemeinen, da der exceptionelle Fall eben auch ein solches Glied, wie er es brauchte, enthielt, und überdiefs gerade dieser besondere Fall gewifs der Wirklichkeit nicht entspricht. Demnach hätte ich immer sagen können, solche Glieder, wie ich sie zur Erklärung des Tones brauche, sind gewifs vorhanden, ob aber gerade jenes eine da sey, welches Ohm gebraucht, ist noch zweifelhaft. Allein, da es auch mir, wie meinem geehrten Gegner, nicht um den Widerspruch, sondern darum zu thun ist, eine wichtige Frage an der Hand der Erfahrung vorurtheilsfrei zu prüfen, so habe ich nur solche Zweifel geltend gemacht, welche ich in der Vergleichung der Rechnung mit den Beobachtungen positiv begründet fand.

Digitized by Google

Folge von Eindrücken die Möglichkeit zuschreibt, einen Ton zu bilden, so giebt er damit bereits eine Ausnahme von seiner Definition zu, und erkennt an, dafs dieselbe zu enge ist, und ich sehe keinen Grund, warum man sich der Annahme der weiteren Form mehr widersetzen soll, als dem hier von ihm gebrauchten Auskunftsmittel.

ad c) Gegen die Bemerkung, dafs die Verstärkung durch die folgenden Glieder sich, wie auf den ersten, eben so auf den zweiten, dritten und alle folgenden Töne erstrecken müfste, habe ich Folgendes zu erinnern. Erstens kann diese Behauptung nicht so allgemein hingestellt werden, sondern ihr liegt schon eine beschränkende Annahme über die Werthe der einzelnen a zum Grunde, und es lassen sich andere Annahmen machen, wo das Gegentheil stattfinden würde. Man denke sich z. B., dafs in der Reihe (A) a_4, a_6, a_8, a_9 und alle Glieder, welche nicht Primzahlen entsprechen, Null werden, so bleiben lauter Glieder übrig, die in ihrer Gesammtheit von derselben Periode sind, wie das erste, und daher nach der von mir vertheidigten Ansicht geeignet sind, den durch die Periode des ersten Gliedes bezeichneten Ton beträchtlich zu verstärken; allein es ist kein Glied vorhanden, das eine Verstärkung für den Ton des zweiten, dritten ... Gliedes bedingen könnte. Ein ähnliches Verhältnifs, wie das, welches ich an diesem extremen Falle erläutere, mufs mehr oder weniger auch bei vielen anderen Annahmen eintreten. — Allein auch abgesehen hievon, finde ich in jenem Einwurfe keine Schwierigkeit gegen die Annahme der weiteren Form. Denn es ist wohl einleuchtend, dafs, sobald die sämmtlichen Glieder der Reihe (A) durch die ihnen gemeinsame Periode an dem in dieser Periode enthaltenen Tone einen Antheil haben, ein entsprechender Theil ihrer Mitwirkung verloren gehen mufs für die den Theilperioden (dem zweiten, dritten ... Gliede) entsprechenden Töne. Wenn z. B. die geraden Glieder allein, ohne die ungeraden,

Digitized by Google

vorhanden sind, so werden sie den Ton $2m$ in einer gewissen Stärke geben; treten aber die ungeraden hinzu, so können jene jetzt den vorigen Ton nicht mehr in der vorigen Stärke geben, im Fall sie jetzt zugleich mit den letzteren für den Ton m in Anspruch genommen sind. Man wird zugeben, dafs diese Ansicht aus der Annahme der weiteren Form von selbst herfliefst. Sollte man aber etwas Künstliches oder gar etwas »Geisterhaftes« darin finden, dafs dasselbe Glied der Reihe (A) einmal so und einmal wieder anders wirkt, so erwäge man, dafs die anscheinende Künstlichkeit wohl nur darin liegt, dafs wir eine an sich vielleicht nach sehr einfachen Gesetzen normirte periodische Bewegung in eine Sinusreihe aufgelöst haben, und dafs ja bei den Combinationstönen ein gleiches Verhältnifs eintreten mufs, wie einer unserer ersten Akustiker mit Recht bemerkt [1]). — Endlich aber könnte jener Einwurf (c) eben so gut, oder vielmehr eben so wenig gegen Ohm's Hypothese geltend gemacht werden, zu welcher ich jetzt übergehe.

ad d) Indem Ohm zugiebt, dafs der im ersten Gliede der Reihe (A) enthaltene Ton durch die folgenden Glieder verstärkt wird, ist er in der Hauptsache, im Thatsächlichen mit mir einverstanden, und es handelt sich jetzt noch um die Auslegung dieser Thatsache. Ich sage: Unser Ohr empfindet den Eindruck einer periodischen Bewegung als Ton; alle Glieder, welche an dieser Periode Theil nehmen, können (wenigstens unter

1) „Es sey (schrieb mir Hr. Prof. W. Weber vor mehreren Monaten) eine Wellenscala gegeben, welche sich durch

$$a \sin 2\pi(imt+p)+a \sin 2\pi((i+1)mt+q)$$

darstellen lasse. Nach der Ohm'schen Definition *kann* und *mufs* hier stets der Ton im mit der Stärke $(aim)^2$ und der Ton $(i+1)m$ mit der Stärke $(a(i+1)m)^2$ gehört werden. *Müssen* nun aber diese Töne mit *dieser Stärke* gehört werden, so scheint mir für einen dritten gar nichts übrig zu bleiben. Mir scheint die Erscheinung des Combinationstones nur auf Kosten jener beiden Töne möglich zu seyn."

Digitized by Google

geeigneten Umständen) zur Stärke des Tones beitragen. Ohm sagt: Nur *ein* Glied bildet eigentlich den Hauptton, aber unser Ohr täuscht sich, indem es seine Beitöne mit zu ihm herüberzieht, und ihn selbst dadurch für stärker hält. Allein ich entgegne: Wodurch kann über die Frage, was zu einem Tone gehöre, entschieden werden, als eben durch das Ohr? Auf jede andere Weise erkennen wir nur Bewegung; das Ohr allein empfindet diese Bewegung als Ton, und was dasselbe stets zum Tone zieht, das gehört auch wirklich zu demselben, so wie das nicht Ton ist, was nicht als solcher empfunden wird. — Und was folgt aus dem von Ohm angeführten Versuche eines Freundes Anderes, als eine Bestätigung der von mir behaupteten Thatsache, dafs der Hauptton durch die höheren Glieder der Reihe verstärkt werden kann, während dann natürlich der höhere Ton, den diese Glieder vorher erkennen liefsen, eine entsprechende Schwächung erleiden mufs [1]). Dieser Versuch kann daher eben so gut für meine Auffassung, als für Ohm's Vermuthung geltend gemacht werden. Mit der Wirkung der Mixtur verhält es sich ganz eben so, und die Frage, wie es komme, dafs wir an unseren Instrumenten die Beitöne so wenig bemerken, habe ich mir längst zu Gunsten meiner Ansicht beantwortet. An einer schwingenden Saite ist im Allgemeinen Nichts bestimmt, als jene Hauptperiode, welcher sich alle Glieder der Reihe (A) anschliefsen, und die einfachste Form, welche Taylor voraussetzte, kommt gewifs, streng genommen, nie, und in der Regel kaum angenähert vor; will man sich davon durch den Augenschein überzeugen,

1) Der Erfolg dieses Versuchs scheint übrigens, wie zu erwarten war, nicht unter allen Umständen gleich zu seyn; ich habe bei einigen Versuchen mit Saiten und Orgelpfeifen weder jene Verstärkung des tieferen, noch eine Schwächung des höheren Tones mit einiger Deutlichkeit bemerken können, indem ich immer beide Töne noch zu kenntlich unterschied.

Digitized by Google

so braucht man nur mit dem Mikroskope die Figuren zu betrachten, welche ein Punkt der Saite beim Schwingen beschreibt. Bei den Blaseinstrumenten ist der Fall fast eben so. Dennoch hören wir in der Regel sehr wenig von den Beitönen. Sollte dieſs von einer bloſsen Täuschung herrühren, so würde wohl die Wirkung unserer Musik in den meisten Fällen auf dieser Täuschung beruhen müssen. — Die beiden Fragen, warum das minder geübte Ohr die Beitöne leichter überhört, und warum sich ein falscher Ton im Concert so laut ankündigt, scheinen mir, in Ohm's Sinne beantwortet, auf eine eigene Schwierigkeit zu führen. Denn wenn das geübte Ohr an sich schon die Beitöne mehr vom Haupttone trennt, so sollte man meinen, es müſste von einem falschen Tone, d. h. von einem, der sich nicht herüberziehen läſst, eher weniger beleidigt werden, als das ungeübte. In der That aber sind gewiſs diese beiden Wahrnehmungen mehr aus einem physischen, die erstere vielleicht aus einem physiologischen Grunde zu erklären. — Was aber besonders die Sirene betrifft, so wiederhole ich, daſs, wenn auch bei gleich abstehenden Löchern Beitöne gehört werden können, diese stets nur *äuſserst* schwach sind, obgleich sich andererseits aus den Versuchen, wenn sie im Sinne der engeren Annahme ausgelegt werden, ergiebt, daſs die bezüglichen Factoren a_2, a_3 keineswegs klein sind. Die Annahme einer Gehörstäuschung müſste dem zufolge so weit ausgedehnt werden, daſs selbst ziemlich starke Beitöne nicht oder kaum als solche gehört werden können, sondern vom Ohre zum Grundtone gezogen werden [1]), ein Satz, dem, in dieser Ausdehnung genommen, wohl die Erfahrung jedes einigermaſsen musikalischen Ohres widersprechen dürfte.

Indessen, wenn ich auch zuzugeben hätte, daſs die erwähnten Erscheinungen sich durch Ohm's Annahme

1) Ich werde diesen Gegenstand in der gleich nachfolgenden Abhandlung weiter ausführen.

Digitized by Google

einer Gehörstäuschung vielleicht eben so gut erklären lassen, als durch die Annahme der weiteren Definition des Tones, so würde ich doch für die letztere nunmehr den Vorzug gröfserer Einfachheit geltend machen können. Denn Ohm hat bereits drei Annahmen, nämlich 1) ein Ton m wird in der Regel gebildet durch ein Glied von der Form $a \cos 2\pi(mt+\tau)$; er kann aber auch durch eine unregelmäfsige Folge von Eindrücken gebildet werden; 3) er wird vermöge einer Gehörstäuschung durch alle Glieder von der Form

$$a_i \cos 2\pi(imt+\tau_i)$$

verstärkt. Durch die weitere Form wird hingegen Alles mit *einem* Schlage abgemacht.

Und was steht denn der Annahme der weiteren Form entgegen? Nach Ohm's Meinung der Grundsatz »des Weisesten aller Naturforscher,« dafs zur Erklärung einer Naturbegebenheit keine anderen Ursachen anzunehmen seyen, als welche nothwendig und hinreichend sind. Ich bestreite diesen Grundsatz so wenig, dafs ich vielmehr denselben in dieser Frage nur consequenter als mein geehrter Gegner festgehalten zu haben glaube, denn ich habe mich gegen die Annahme der engeren Form aus keinem anderen Grunde erklärt, als eben weil sich mir aus der angestellten Prüfung ergab, dafs sie *weder nothwendig noch hinreichend* ist. Dieſs noch mehr in's Licht zu setzen, mögen die folgenden Bemerkungen dienen, wobei ich auf ein Paar früher nur kurz angedeutete Punkte zurückzukommen habe. Ich Frage also:

1) *Ist die Annahme der engeren Form nothwendig?* — Es ist wahr, dafs man in gewissen Fällen der Tonerzeugung — wozu jedoch weder Luft- und andere longitudinale Schwingungen, noch die der Saiten zu rechnen sind — unter der Annahme unendlich kleiner Schwingungen und bei Ausschlufs aller Hindernisse auf die Schwingungsform $a \cos 2\pi(mt+\tau)$ geführt wird, dafs demnach diese Form zwar wohl nicht genau, aber doch

Digitized by Google

angenähert in der Wirklichkeit so vorkommt, dafs die Glieder mit $2m$, $3m$ ... fehlen. Ich ziehe daher nicht in Zweifel, dafs durch jenes Glied die Empfindung des Tones m wirklich erregt wird [1]). Allein daraus folgt immer nur, dafs ein Ton von jener Form seyn *kann*, aber nicht, dafs *jeder* Ton derselben genügen *mufs*. Warum sollten z. B. Wellen von der Form wie Fig. 3 bis 6, S. 354, nicht vielleicht eben so gut, und frei von Beitönen, denselben Ton geben, wie die erste Form. Mir ist kein Grund bekannt, der das Gegentheil bewiese, und so lange nicht gezeigt ist, dafs bei jeder mit der engeren Definition (Fig. 1 S. 354) nicht übereinstimmenden Wellenform Beitöne vorhanden sind, kann ich nicht anerkennen, dafs die Annahme dieser engeren Form nothwendig sey.

2) *Ist die Annahme der engeren Form hinreichend*, um die auf dem Gebiete des Tones vorliegenden Erfahrungen zu erklären? Wäre sie es, so würde man sie für sehr wahrscheinlich zu halten haben, und dieſs allein ist es, meines Dafürhaltens, was Ohm zu zeigen gesucht hat. Allein die engere Form wurde von mir nicht hinreichend gefunden 1) zur Erklärung einiger Erfahrungen an der Sirene. Gegen diesen Einwurf hat Ohm die bereits besprochene Hypothese einer Gehörstäuschung aufgestellt. 2) Ich halte die engere Form nicht für hinreichend, weil sie, wie ich's diese Ann. Bd. LIII S. 435 und Bd. LX S. 480 erinnerte, keine Verschiedenheit des *Klanges* zuläfst. Denn in dem Werthe $a \cos 2\pi(mt+\tau)$ bestimmt m die Höhe, a die Stärke des Tones und τ ist offenbar für die Beschaffenheit desselben von keiner Bedeutung, also bleibt Nichts übrig, was eine Verschiedenheit des Klanges begründen könnte. Man müfste also, bei jener Annahme, alle diese Verschiedenheiten entwe-

1) Andere Akustiker, namentlich Pellisov und Cagniard-Latour würden übrigens, wenn ich nicht irre, wohl nicht einmal dieſs zugeben.

Digitized by Google

der der Beimischung von Geräuschen oder dem unvermerkten Mitklingen von Beitönen, kurz solchen Eindrücken, die nicht mit zum Tone selbst gehören, zuschreiben, was gewifs nicht für alle jene Unterschiede, namentlich für die der Vocale, ausreichend ist. Diefs führt darauf, dafs zur Erklärung der Klangverschiedenheit noch eine veränderliche Gröfse, etwa ein Factor $\varphi(t)$, in den Ausdruck der engeren Schwingungsform aufzunehmen ist. Ist dieser Factor periodisch, und ist seine Periode der von $a\cos 2\pi mt$ gleich oder ein aliquoter Theil davon, so würde diefs nichts anderes geben, als eben die weitere Form. Sollte aber jener Factor eine andere, längere oder gar incommensurable Periode haben können, so würde daraus folgen, dafs selbst die weitere Definition noch zu enge ist; ein Fall, dessen Möglichkeit ich für jetzt weder behaupten noch bestreiten will. — Hieran knüpft sich 3) noch ein Bedenken gegen die engere Form, denn diese drückt nur einen Ton von constanter Stärke aus, und läfst ein Anschwellen oder Verhallen nicht zu. Mir scheint dieser Einwurf, welchen Hr. Prof. W. Weber brieflich gegen mich berührt hat, eben so einfach als treffend, denn man wird zugeben müssen, dafs, um die veränderliche Stärke des Tones darzustellen, der constante Factor a durch einen veränderlichen ersetzt werden mufs; sobald diefs aber der Fall ist, ist auch die engere Form wesentlich aufgehoben, und findet höchstens noch angenähert statt. Obgleich das so einleuchtend ist, dafs es einer weiteren Erläuterung nicht bedarf, will ich doch noch einen Augenblick bei den Folgerungen verweilen, zu welchen ein consequentes Festhalten der engeren Definition in dieser Beziehung führen würde. Man denke sich also einen Ton, dessen Stärke periodisch, wenn auch langsam, zu- und wieder abnimmt (oder auch nur eine Zeit lang mit veränderlicher Stärke wirkt), so tritt statt a ein veränderlicher Factor ein, welcher

Digitized by Google

$$=a_0+a_1\cos 2\pi(nt+\theta_1)+a_2\cos 2\pi(nt+\theta_2)+\ldots$$

gesetzt werden kann, wo $\frac{1}{n}$ die Periode der Zu- und Abnahme ausdrückt, und n sehr viel kleiner als m ist, wenn diese Zu- und Abnahme als solche erkennbar seyn soll. Die Bewegung wird also vorgestellt durch [1]):

$$a_0\cos 2\pi mt+a_1\cos 2\pi(nt+\theta_1)\cos 2\pi mt$$
$$+a_2\cos 2\pi(2nt+\theta_2)\cos 2\pi mt+\ldots$$

Dafür kann man schreiben:

$$a_2\cos 2\pi mt+\tfrac{1}{2}a_1\cos 2\pi\{(m+n)t+\theta_1\}+\tfrac{1}{2}a_1\cos 2\pi\{(m-n)t-\theta_1\}$$
$$+\tfrac{1}{2}a_2\cos 2\pi\{(m+2n)t+\theta_2\}+\tfrac{1}{2}a_2\cos 2\pi\{(m-2n)t-\theta_2\}+\text{etc.}$$

Dieſs würde nach Ohm's Definition das Zusammenklingen der Töne m, $m+n$, $m-n$, $m+2n$, $m-2n$, $m+3n$, $m-3n$ etc. geben, lauter Töne von wenig verschiedener Höhe, die uns statt eines reinen Schwellen und Nachlassen der Tonstärke die entsetzlichste Dissonanz geben würden. Wenn man mir entgegnen sollte, daſs diese Bemerkung eben so gegen die weitere Form gerichtet werden könne, so beachte man, daſs damit nur eingeräumt werden würde, es sey diese nicht, wie Ohm glaubt, zu weit, sondern von dieser Seite noch nicht weit genug, womit ich vollkommen einverstanden bin; denn die Reihe (A) kann, wenn man a_0, a_1, a_2 ... constant nimmt, den Ton m auch nur darstellen, sofern seine Stärke sich nicht ändert. Deswegen habe ich auch (Bd. LX S. 453) definirt: ein Ton entsteht durch periodische Wiederkehr eines gleichen *oder ähnlichen* Bewegungszustandes, und konnte nur, da ich bloſs Töne von constanter Stärke zu besprechen hatte, den veränderlichen Factor, mit welchem die Reihe (A) noch multiplicirt werden kann, vernachlässigen. Dagegen wird die engere Definition wesentlich modificirt, wenn a veränderlich gedacht wird, und kann, wenn für diese Veränderlichkeit des a keine Gränze vorgezeichnet wird, ge-

1) Ich habe der Einfachheit wegen $\tau=0$ genommen.

Digitized by Google

radezu in die weitere übergehen. — Erinnert man sich endlich, dafs 4) wie vorhin erwähnt wurde, die Form $a\cos 2\pi(mt+\tau)$ zur Erklärung der Combinationstöne nach Ohm's eigener Ansicht durch eine unregelmäfsige Folge von Eindrücken ersetzt werden mufs, so wird man schwerlich in Abrede stellen, *dafs diese Form nicht hinreichend ist.*

Hat sich nun ergeben, dafs die engere Form nicht nothwendig und aus verschiedenen Gründen nicht einmal hinreichend ist, so führt eben der von Ohm wiederholt geltend gemachte Grundsatz auf die Annahme der weiteren Form. Dafs an diese Annahme, weil sie weniger bestimmt, und, wie ich wiederholt erinnere, wirklich noch zu weit ist, sich neue Fragen knüpfen, oder wie Ohm sich ausdrückt, dafs dieselbe in ein neues Labyrinth zu führen scheint, kann kein Grund seyn, uns derselben zu entziehen; denn wir müssen es uns schon gefallen lassen, dafs die Natur uns häufig mit der Antwort auf eine Frage neue Räthsel zu entziffern aufgiebt. Im vorliegenden Falle würde allerdings die engere Form ein bestimmteres Anhalten geben, als die weitere, und ich gestehe, dafs ich selbst, da ich Ohm's erste Abhandlung über diesen Gegenstand las, den Wunsch hegte, seine Ansicht bestätigt zu finden. Danach wird mit dem Aufgeben der engeren Form nicht etwa der Akustik eine Stütze für anscheinend wohl begründete Erklärungen entzogen; denn man wird auf dem ganzen Gebiete dieser Wissenschaft nur selten, und wo es geschehen ist, wohl mehr nur der Einfachheit wegen, von jener Annahme Gebrauch gemacht finden, und ich vermuthe sogar, dafs Ohm's Erklärung der Combinationstöne, welche wir hoffentlich bald zu erwarten haben, nicht wesentlich darunter leiden wird.

Der Stand der Sache ist, nach meiner Ansicht, noch immer dieser: die engere Form, welche Ohm vertheidigt, erweist sich der Erfahrung gegenüber als zu be-

Digitized by Google

schränkt; die weitere Definition hingegen, welche das Wesen des Tones in die periodische Wiederkehr eines gleichen oder ähnlichen Bewegungszustandes setzt, scheint den bekannten Erfahrungen zu genügen. Wie die Bewegung beschaffen seyn müsse, damit der Ton einfach (frei von Beitönen) sey, ist uns noch unbekannt, und es bildet das Letztere, meines Erachtens, die nächste und wichtigste Frage, welche sich an diese Discussion knüpft.

II. *Ueber die Erzeugung von Tönen durch getrennte Eindrücke, mit Beziehung auf die Definition des Tones; von A. Seebeck.*

Um die im vorhergehenden Aufsatze behandelte Grundfrage der Akustik noch vollständiger zu beleuchten, werde ich die Theorie der Tonerzeugung durch getrennte Eindrücke an dem Beispiele der Sirene ganz allgemein ausführen. Ich schlage dabei denselben Weg ein, wie Ohm (diese Ann. Bd. LIX S. 513), indem ich jedoch die Beschaffenheit der einzelnen Eindrücke ganz unbestimmt lasse. Ungeachtet dieser Unbestimmtheit ist es möglich zu einigen Resultaten zu gelangen, welche mir für jene Frage ziemlich entscheidend zu seyn scheinen.

Die Sirene sey einfach, d. h. sie enthalte eine Anzahl gleich abstehender Löcher, welche mit einer Röhre angeblasen werden. Es ist hinreichend diesen Fall zu betrachten, da die Wirkung ungleich abstehender Eindrücke sehr leicht auf die in diesen Annalen, Bd. LX S. 461, von mir angegebene Art daraus hergeleitet werden kann.

Bei der einfachen Sirene wird der Luft eine periodische Bewegung mitgetheilt. Es sey v die dadurch erzeugte

Digitized by Google

zeugte Geschwindigkeit der Luft an irgend einer Stelle. Bezeichnet man mit $2l$ die Dauer jener Periode, so kann gesetzt werden:

$$\left.\begin{aligned} v = \tfrac{1}{2}C_0 &+ C_1 \cos\pi\frac{t}{l} + C_2\cos\pi\frac{2t}{l} \\ &+ C_3\cos\pi\frac{3t}{l} + \ldots C_i\cos\pi\frac{it}{l} \\ &+ D_1\sin\pi\frac{t}{l} + D_2\sin\pi\frac{2t}{l} + \ldots \\ &+ D_3\sin\pi\frac{3t}{l} + \ldots D_i\sin\pi\frac{it}{l} + \ldots \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wo:

$$C_i = \frac{1}{l}\int_{-1}^{+1} v\cos\pi\frac{it}{l}.dt$$

$$D_i = \frac{1}{l}\int_{-1}^{+1} v\sin\pi\frac{it}{l}.dt$$

Die Gleichung (1) kann auch geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} v = \tfrac{1}{2}C_0 + E_1\cos\pi\frac{t-\theta_1}{l} + E_2\cos\pi\frac{2t-\theta_2}{l} + \ldots \\ E_i\cos\pi\frac{it-\theta_i}{l} + \ldots \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

wo:

$$tang\,\pi\frac{\theta_i}{l} = \frac{C_i}{D_i}$$

und:

$$E_i^2 = C_i^2 + D_i^2.$$

Dieser letzte Werth würde nach Ohm's Ansicht die Stärke des Tones vorstellen, dessen Schwingungsmenge $\frac{i}{2l}$ ist [1]).

Wenn die Eindrücke getrennt sind, wie dieſs bei

1) Man beachte, daſs die Gleichungen (1) und (2) nicht wie die ähnlichen, dies. Ann. Bd. LIX S. 519 oder Bd. LX S. 462, die Ablenkung im Gehör, sondern die Geschwindigkeit der Luft bezeichnen, ich habe die letztere genommen, weil sie dem Versuche zugänglicher ist.

Digitized by Google

hinreichenden Zwischenräumen der Löcher der Fall ist, so findet wirkliche Bewegung nicht während der ganzen Periode $2l$ statt, sondern nur während eines Theiles derselben, welcher 2λ heifse. Die während dieser letzteren Zeit stattfindende Geschwindigkeit heifse $\varphi(t)$. Wie nun auch diese sich wiederholenden Eindrücke beschaffen seyn mögen, so kann, wenn man die Zeit von der Mitte des Eindrucks rechnet,

$$\left.\begin{aligned}\varphi(t)=c_0+c_1\cos\pi\frac{t}{\lambda}+c_2\cos\pi\frac{2t}{\lambda}+c_3\cos\pi\frac{3t}{\lambda}+\ldots\\ +d_1\sin\pi\frac{t}{\lambda}+d_2\sin\pi\frac{2t}{\lambda}+d_3\sin\pi\frac{3t}{\lambda}+\ldots\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

gesetzt werden, wo die Constanten $c_0, c_1, c_2 \ldots d_1, d_2 \ldots$ von der Beschaffenheit jener Eindrücke abhängen.

Indem v von $-l$ bis $-\lambda$ und wieder von $+\lambda$ bis $+l = 0$ ist, gehen die obigen Werthe von C_i und D_i in folgende über:

$$C_i=\frac{1}{l}\int_{-\lambda}^{+\lambda}\varphi(t).\cos\pi\frac{it}{l}.dt$$

$$D_i=\frac{1}{l}\int_{-\lambda}^{+\lambda}\varphi(t).\sin\pi\frac{it}{l}.dt.$$

Setzt man für $\varphi(t)$ seinen Werth aus (3) ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned}C_i=\frac{2\lambda^2 i}{\pi}.\sin\pi.\frac{\lambda i}{l}\Big\{\frac{c_0}{\lambda^2 i^2}+\frac{c_1}{l^2-\lambda^2 i^2}\\ -\frac{c_2}{4l^2-\lambda^2 i^2}+\frac{c_3}{9l^2-\lambda^2 i^2}-\ldots\Big\}\end{aligned}\right\}\quad(4)$$

$$\left.\begin{aligned}D_i=\frac{2\lambda l}{\pi}.\sin\pi\frac{\lambda i}{l}.\Big\{\frac{d_1}{l^2-\lambda^2 i^2}-\frac{2d_2}{4l^2-\lambda^2 i^2}\\ +\frac{3d_3}{9l^2-\lambda^2 i^2}-\ldots\Big\}\end{aligned}\right\}\quad(5)$$

Hierdurch würden nun die sämmtlichen Glieder der Gleichung (1) oder (2) bekannt seyn, wenn man die Werthe der c und d hätte. Obgleich diese Werthe bei der Sirene offenbar durch die Art des Anblasens bestimmt

Digitized by Google

sind, so würde es doch bei unserer mangelhaften Kenntnifs der pneumatischen Gesetze nicht möglich seyn, sie auf dem Wege der Theorie zu berechnen, und da es auch schwierig oder unmöglich seyn würde, sie auf dem Wege des Versuchs mit einiger Zuverlässigkeit zu ermitteln [1]), so mufs man versuchen ohne diese Bestimmung aus den für C_i und D_i gefundenen Ausdrücken einen Schlufs zu ziehen.

Es kann λ nur $=$ oder $< l$ seyn. Im ersteren Falle, wo die Eindrücke nicht getrennt sind, wird $C_i = c_i$ und $D_i = d_i$. Mehr läfst sich von dem Falle sagen, wo die Eindrücke getrennt sind, d. h. $\lambda < l$, und, wie wir annehmen wollen, beträchtlich kleiner als l.

Nehmen wir zuerst den Werth C_i und lassen i von 1 an wachsen, indem wir für i seine Werthe 1, 2, 3 ... einsetzen. C_i besteht aus drei von i abhängigen Factoren. Der erste $\frac{2\lambda^2 i}{\pi}$ wächst beständig mit i. Der zweite $\sin \pi \frac{\lambda i}{l}$ wächst anfangs mit i, so lange, bis $\lambda i =$ oder $> \frac{1}{2} l$; er wird also für das zweite, dritte, vielleicht vierte, fünfte ... Glied noch mit i wachsen, wenn λ einigemal gröfser ist, als λ. Der dritte Factor, welcher durch die in der Klammer enthaltene Reihe der Gleichung (4) vorgestellt wird, besteht aus lauter Gliedern, welche, mit Ausnahme des ersten, bei wachsendem i anfänglich ebenfalls wachsen; daraus folgt nun freilich nicht, dafs auch die algebraische Summe dieser Glieder mit i wachsen müsse; allein es wird doch, ganz allgemein zu sprechen, wenn für λ, so wie für die c und d bestimmte Werthe eingesetzt werden, mindestens eben so leicht treffen kön-

1) Es läfst sich nur sagen, dafs $\varphi(0)$ einen gewissen beträchtlichen Werth hat, welcher V heifse, und dafs, wenn $\lambda < l$ ist, $\varphi(\pm\lambda) = 0$ ist. Daraus folgt:

$$c_0 + c_2 + c_4 + \ldots = c_1 + c_3 + c_5 + \ldots = \frac{V}{2}.$$

Digitized by Google

nen, dafs diese Summe bei wachsendem i wachse, als dafs sie abnehme. Kann aber das angenommen werden, dann hat man, wegen der beiden andern Factoren, eher Grund zu erwarten, dafs A_i bei wachsendem i zunehme, als dafs es abnehme, so lange wenigstens, als i nicht über ein gewisses Maafs $\left(\frac{l}{2\lambda}\right.$ oder etwas weiter$\left.\right)$ wächst. Fast dasselbe gilt auch von B_i, nach Gleichung (5), indem der Factor $\sin \pi \frac{\lambda i}{l}$ mit i anfänglich wächst, und die Reihe in der Klammer je nach Umständen entweder wachsen oder auch abnehmen kann. Bildet man daher $A_i^2+B_i^2$, was nach Ohm's Ansicht das Maafs für die Stärke des Tones $\frac{i}{2l}$ seyn würde, so ist, wenn $\frac{\lambda}{l}$ ziemlich klein ist, eher zu vermuthen, dafs dieser Werth für den zweiten Ton gröfser als für den ersten, für den dritten gröfser als für den zweiten, vielleicht auch für den vierten, fünften ... Ton noch gröfser ausfallen würde. Allerdings könnte durch besondere Umstände auch das Gegentheil herbeigeführt werden, und ich läugne nicht die Möglichkeit, dafs bei einem Sirenenversuche zufällig diese Umstände getroffen seyn könnten. Höchst unwahrscheinlich aber ist es, dafs man bei allen Abänderungen des Versuchs immer diesen Fall in gleichem Maafse treffen sollte. Ich habe die Versuche vielfältig abgeändert, weil es mir schien, dafs dadurch die Unsicherheit, mit welcher, wie ich nicht verkenne, die so eben gezogenen Folgerungen noch behaftet sind, auf ein sehr viel geringeres Maafs zurückgeführt werde.

Ich habe nämlich erstens die Löcherabstände in allen Abstufungen vom 1- und $1\frac{1}{2}$fachen bis zum mehr als 60fachen des Löcherdurchmessers variirt. Dadurch ändern sich, wenn die Abstände noch klein sind, so dafs keine Perioden der Ruhe eintreten, die Werthe der c und d, oder, wenn jene gröfser werden, das Verhältnifs von

Digitized by Google

λ zu l. Es hält nicht schwer λ sehr viel kleiner als l zu machen, so dafs die einzelnen Eindrücke durch verhältnifsmäfsig lange Ruhe getrennt sind. Führt man nämlich die enge Röhre, durch welche der Wind kommt, möglichst nahe an die Scheibe heran, so geht durch das Loch der Scheibe nicht merklich Wind, aufser wenn dasselbe sehr in die Nähe der Röhre kommt; diefs ist noch mehr der Fall, wenn man den Löchern einen etwas erhöhten Stand giebt, oder in dieselben ganz kurze Röhrenstückchen einsetzt, welche der Windröhre zugekehrt sind, weil dann der Luftstrom, wenn er sich an dem nicht durchbrochenen Theile der Scheibe ausbreitet, nicht in die Oeffnung treten kann. Setzt man dann nur wenige Löcher (etwa sechs) auf eine Scheibe von 9 bis 12 Zoll Durchmesser, so kann man die Periode der Ruhe beträchtlich länger machen, als die der Bewegung. Ich hatte den Sireneton noch recht deutlich, da erstere mehr als 20 Mal länger war, als letztere, so dafs λ weniger als $\frac{1}{20} l$ betrug. Ich habe mich davon durch das von Ohm angewendete Verfahren mit der Lichtflamme überzeugt, indem ich ein Loch der Sirene, vor welches die Flamme gehalten wurde, langsam vor dem Windrohr vorüberführte; befand sich das Loch vor dem Rohre, so war der Wind so stark, dafs er das Licht ausblies; wurde das Loch etwas weiter geführt, so verschwand sehr bald jede Spur von Bewegung an der Flamme; der Abstand, wo diefs Verschwinden eintrat, wurde zu beiden Seiten gemessen und mit dem Löcherabstande verglichen; der letztere Abstand ist l, der erstere λ, sofern wenigstens angenommen werden darf, dafs auch bei schneller Drehung der jedesmalige Luftstofs nur so lange dauert, als Wind durch die Oeffnung selbst strömen kann.

Ich habe ferner die Werthe der c und d dadurch abgeändert, dafs ich den Löchern verschiedene Gestalt gab, länglich statt der runden, die ich gewöhnlich angewendet habe; oder, nach einer Seite spitz zulaufend,

Digitized by Google

um die beiden Hälften des Eindrucks unsymmetrisch zu machen. Eben so habe ich auch, um dieſs noch zu steigern, die Oeffnung des Windrohrs abgeändert und ebenfalls nach der einen Seite spitz zulaufend gemacht, und habe hierauf die Scheibe so gedreht, daſs zuerst die spitzen und zuletzt die breiten Seiten der beiderlei Oeffnungen einander gegenüber kamen, oder umgekehrt. Die einzelnen Schläge bei langsamer Drehung klingen in diesem Falle ganz anders, als bei den runden Oeffnungen. Auch bei diesen abgeänderten Löchern habe ich die Abstände kleiner und gröſser genommen.

Ich habe ferner eine Kartenblattspitze in die Löcher schlagen lassen, deren Schläge also die Stelle der Luftstöſse vertreten. In diesem Falle sind offenbar nicht nur wiederum die c und d ganz anders bestimmt, sondern auch wohl $\frac{\lambda}{l}$ noch viel kleiner, wie ich besonders daraus schlieſse, daſs der Klang beim Blasen dem beim Anschlagen um so ähnlicher wird, je mehr in jenem Falle die Luftstöſse getrennt sind.

Nun kann man nach den obigen Bemerkungen nicht umhin, anzunehmen, daſs unter diesen vielfachen Abänderungen des Versuchs es sich sehr häufig getroffen haben müsse, daſs $A_i^2+B_i^2$ für einen oder den andern Werth von i, vielleicht für viele Werthe zugleich, gröſser war, als für $i=1$, so daſs, wenn jene Quadratsumme das Maaſs für die Stärke des Tones $\frac{i}{2l}$ wäre, man den Grundton mit einer sehr auffallenden Beimischung von harmonischen Obertönen hätte hören müssen. Allein dieſs war nie der Fall, und ich konnte bei allen diesen Versuchen, welche ich theils früher, theils jetzt hundertfältig angestellt habe, nie mehr als ein *äuſserst* schwaches Mitklingen eines oder des andern Beitones erkennen, und dieſs nur bei sehr geschärfter Aufmerksamkeit. Ich wiederhole hierbei, daſs wenn ein sol-

Digitized by Google

cher Beiton gehört wird, er zu verschwinden pflegt, wenn man die Stellung des Ohrs verändert. Der einzige Unterschied, der bei allen jenen Abänderungen bemerkt werden kann, bezieht sich auf den Klang, welcher bei getrennten Eindrücken mehr schnarrend, und bei solchen, welche ineinanderfliefsen, mehr pfeifenartig ist [1]).

In diesem Verhalten, dafs nämlich an der Sirene die Beitöne, welche, der engeren Definition zufolge, in der Regel vorhanden seyn, und oft sehr stark zu erwarten seyn würden, der Erfahrung zufolge jederzeit entweder fehlen oder nur ganz schwach vernommen werden können, scheint mir ein sehr starker Grund gegen die Annahme jener engeren Form zu liegen.

Ich werde jetzt die Theorie dieser Klasse von Tonerzeugungen für einen besonderen Fall, nämlich für sehr getrennte Eindrücke, noch einen Schritt weiter führen.

Man kann die Gleichungen (4) und (5) folgendermafsen schreiben:

$$C_i = \frac{2\lambda^2 i}{\pi l^2} . \sin \pi \frac{\lambda i}{l} . \left\{ \frac{c_0 l^2}{\lambda^2 i^2} + \Sigma_i \right\}$$

$$D_i = \frac{2\lambda}{\pi l} . \sin \pi \frac{\lambda i}{l} . S_i$$

wo:

$$\Sigma_i = \frac{c_1}{1 - \frac{\lambda^2 i^2}{l^2}} - \frac{c_2}{4 - \frac{\lambda^2 i^2}{l^2}} + \frac{c_3}{9 - \frac{\lambda^2 i^2}{l^2}} - \ldots .$$

$$S_i = \frac{d_1}{1 - \frac{\lambda^2 i^2}{l^2}} - \frac{2 d_2}{4 - \frac{\lambda^2 i^2}{l^2}} + \frac{3 d_3}{9 - \frac{\lambda^2 i^2}{l^2}} - \ldots .$$

Jetzt nehme man an, dafs die Eindrücke sehr getrennt sind, so dafs nicht nur $\frac{\lambda}{l}$ sehr klein ist, sondern auch

1) Cagniard-Latour fand den Ton der Sirene mehr dem der Trompete, Oboe, Fagott, menschlichen Stimme ähnlich, je nachdem die Entfernung und der Durchmesser der Löcher in verschiedenem Verhältnifs stehen. (*Ann. de chim. et phys. T. LVI.*)

Digitized by Google

$\frac{\lambda i}{l}$ für die niedrigeren Werthe von i ziemlich klein ist. Alsdann kann bis zu dieser Gränze angenähert $\frac{\pi \lambda i}{l}$ anstatt $sin\pi\frac{\lambda i}{l}$ gesetzt werden [1]), und es wird:

$$C_i = \frac{2\lambda}{l}\left\{c_0 + \frac{\lambda^2 i^2}{l^2}\Sigma_i\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

$$D_i = \frac{2\lambda}{l}\cdot\frac{\lambda i}{l} S_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

Es können aber die vorigen Gleichungen für Σ_i und S_i auch so geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned}\Sigma_i = {} & c_1 - \frac{1}{4}c_2 + \frac{1}{9} - c_3 \ldots \\ & + \left(\frac{i\lambda}{l}\right)^2\left(c_1 - \frac{1}{16}c_2 + \frac{1}{81}c_3 - \ldots\right) \\ & + \left(\frac{i\lambda}{l}\right)^4\left(c_1 - \frac{1}{64}c_2 + \frac{1}{729}c_3 - \ldots\right) \\ & + \left(\frac{i\lambda}{l}\right)^6\left(c_1 - \frac{1}{256}c_2 + \frac{1}{6561}c_3 - \ldots\right) \\ & + \text{etc. etc.}\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

und:

$$\left.\begin{aligned}S_i = {} & d_1 - \frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{3}d_3 - \ldots \\ & + \left(\frac{\lambda i}{l}\right)^2\left(d_1 - \frac{1}{8}d_2 + \frac{1}{27}d_3 - \ldots\right) \\ & + \left(\frac{\lambda i}{l}\right)^4\left(d_1 - \frac{1}{32}d_2 + \frac{1}{243}d_3 - \ldots\right) \\ & + \left(\frac{\lambda i}{l}\right)^6\left(d_1 - \frac{1}{128}d_2 + \frac{1}{2187}d_3 - \ldots\right) \\ & + \text{etc. etc.}\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

1) Man kann auch, wenn man genauer rechnen will, den Sinus durch eine Reihe nach Potenzen des Bogens ausdrücken, doch ist dieſs nicht nöthig, da die Verwechslung des Sinus mit dem Bogen im ganzen ersten Drittel des Quadranten eine Differenz von nicht mehr als ein Paar Procent beträgt.

Digitized by Google

Aus der Gleichung (8) sieht man immer unter der Annahme, dafs $\frac{\lambda i}{l}$ klein sey, dafs Σ_i nicht sehr grofs werden kann in Vergleich zu den Werthen der c, weil die Factoren der ersten Reihe dieser Gleichung sehr convergent sind, und die übrigen Glieder wegen der Factoren $\left(\frac{\lambda i}{l}\right)^2$, $\left(\frac{\lambda i}{l}\right)^4 \ldots$ sehr klein seyn müssen. Indem also Σ_i nicht sehr grofs werden kann, mufs $\frac{\lambda^2 i^2}{l^2}\Sigma_i$ sehr klein seyn. Es ist daher, wie man aus der Gleichung (6) sieht, *entweder* C_i nahe gleich für verschiedene Werthe von i (bis zu der genannten Gränze), *oder* es ist C_i und selbst $C_i\frac{l}{2\lambda}$ nur sehr klein; das Letztere nämlich, wenn c_0 sehr klein ist, das Erstere, wenn dieſs nicht der Fall ist. — Was ferner S_i betrifft, so kann diese Gröfse unter geeigneten Umständen einen ziemlich beträchtlichen Werth annehmen; allein man sieht aus (9), dafs, so lange $\frac{\lambda i}{l}$ klein ist, S_i *entweder* nahe gleich ist für verschiedene i, *oder* sehr klein, das Letztere nämlich, wenn $d_1 - \frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{3}d_3 - \ldots$ sehr klein ist, das Erstere, wenn dieſs nicht der Fall ist. Daraus aber folgt in Verbindung mit (7), dafs *entweder* D_i und selbst $D_i\frac{l}{2\lambda}$ äufserst klein ist, *oder* dafs D_i mit wachsendem i wächst.

Fafst man jetzt zusammen, was über C_i und D_i gefunden worden ist, und bildet man $C_i^2 + D_i^2$, so erhält man folgenden Satz:

Bei hinreichend getrennten Eindrücken ist für die niedrigeren Werthe von i die Gröfse $C_i^2 + D_i^2$ *entweder* 1) *nahe gleich, oder* 2) *sie wächst mit i, oder* 3) *sie erlangt nur einen höchst geringen Werth.*

Nur im letzten dieser drei Fälle würde $C_i^2 + D_i^2$ bei

Digitized by Google

wachsendem i auch wohl abnehmen können, wozu aber, wie man sich auf eine ähnliche Weise leicht überzeugt, das Zusammentreffen folgender Umstände erforderlich seyn würde: c_0 müfste zwar sehr klein, aber doch nicht zu klein seyn, $c_1 - \frac{1}{4}c_2 + \frac{1}{9}c_3 - \ldots$ müfste entgegengesetztes Zeichen als c_0 haben, und beträchtlich gröfser als $d_1 - \frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{3}d_3 - \ldots$ seyn, wodurch sich $C_i^2 + D_i^2$ auf einen höchst geringen Werth reduciren würde. Dagegen bleibt für die höheren Werthe von i immer die Möglichkeit, und selbst die Wahrscheinlichkeit, dafs jene Quadratsumme eine beträchliche Gröfse erlangt [1]).

Wäre nun die von Ohm vertheidigte engere Definition richtig, also $C_i^2 + D_i^2$ das Maafs der Stärke des Tones $\frac{i}{2l}$, so würde der vorher erlangte Satz so lauten:

Bei hinreichend getrennten Eindrücken mufs entweder 1) der erste, zweite, dritte ... Ton von nahe gleicher Stärke seyn, oder 2) der erste schwächer seyn als der zweite, dieser schwächer als der dritte, oder 3) wenn keiner der beiden vorhergehenden Fälle stattfindet, können diese ersten Töne überhaupt nur äufserst schwach seyn. In den beiden ersten Fällen würde man den Hauptton auffallend von seinen Beitönen begleitet hören, im letzten aber würde er fast gar nicht zu hören seyn, und nur die sehr viel höheren Beitöne würden erkennbar bleiben.

1) Denkt man sich z. B. die einzelnen Eindrücke aus symmetrischen Hälften bestehend, so werden alle $d=0$; nimmt man zugleich an, dafs $c_0=0$ sey, so bleibt $C_i^2+D_i^2=\left(\frac{2\lambda^2 i}{\pi l^2} \sin \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \Sigma_i\right)^2$, welcher Werth äufserst klein ist, so lange $\frac{\lambda i}{l}$ klein ist; er wird z. B. $\frac{1}{15\,000\,000}(c_1 - \frac{1}{4}c_2 + \frac{1}{9}c_3 - \ldots)$, wenn $\frac{\lambda}{l}=\frac{1}{20}$ und $i=1$ ist. Für gröfsere Werthe von i kann hingegen dieser Ausdruck beträchtlich werden. Diefs ist fast genau der Fall, von welchem ich in §. 26 meiner früheren Abhandlung (Bd. LX S. 473) gesprochen habe. Uebrigens würde gerade in diesem Falle jener Werth gleich anfangs mit i sehr schnell wachsen.

Digitized by Google

Ganz das Gegentheil hievon beweist die Erfahrung, denn nicht nur ist an der Sirene, in Fällen, wo die vorhergehende Rechnung auf den zweiten, und selbst auf den dritten Ton mit hinreichender Annäherung anwendbar zu seyn scheint, das Verhalten ganz eben so wie bei wenig oder gar nicht getrennten Eindrücken, sondern es gilt dasselbe auch bei den Savart'schen Zahnrädern, bei den Klirrtönen, beim Trevelyan-Instrument u. dergl., wo höchst wahrscheinlich die Eindrücke noch getrennter sind. In allen diesen Fällen ist von allen Beobachtern nur der *eine* Ton gehört worden, welcher der Anzahl der Schläge entspricht, und von den Beitönen, welche nach der engeren Definition hier stets in beträchtlicher Stärke hätten vorhanden seyn müssen, kann nur zuweilen eine Spur bemerkt werden. *Auf diese Weise steht der engeren Definition des Tones eine grofse Anzahl von Erfahrungen entgegen.*

Ich kann nicht umhin, hier noch einmal auf Ohm's Vermuthung zurückzukommen, dafs das Ohr die Beitöne nur überhöre und zum Grundtone ziehe. Diese Annahme würde jetzt so auszudrücken seyn: Töne, wenn auch in beträchtlicher Stärke vorhanden, werden stets als solche ganz oder fast ganz unhörbar, sobald ein Ton ihrer harmonischen Unterreihe hinzutritt, sie tragen aber zur Verstärkung dieses Untertones bei. Mir scheint dieser Satz einerseits mit der Erfahrung in Widerspruch zu seyn, andererseits aber würde zwischen dieser Erklärung und meiner Behauptung, dafs die höheren Glieder der Reihe (1) oder (2) einen Antheil an der Erzeugung des Tones $\frac{1}{27}$ haben können, nur der Unterschied bestehen, dafs dieser Antheil und das Verschwinden der höheren Töne, nach meiner Ansicht, an gewisse (wenn auch unvollständig gekannte) Bedingungen geknüpft ist, nach Ohm's Hypothese aber unbedingt stattfinden würde. Dieſs würde darauf hinauskommen, dafs die von mir aufgestellte Defi-

Digitized by Google

nition jener Beschränkung, welche ich von Anfang an vorbehalten habe, nicht unterliege. So würde man also durch jene Hypothese, mit der Absicht die Definition des Tones zu beschränken, vielmehr zu einer noch gröfseren — und gewifs zu grofsen — Erweiterung derselben gelangt seyn.

III. *Einige Bemerkungen über die von Dr. Liskovius veröffentlichten Resultate seiner „Untersuchungen über den Einfluſs der verschiedenen Weite der Labialpfeifen auf ihre Tonhöhe“* [1]*; von Prof. Müller in Marburg.*

Wenn Labialpfeifen einander ähnlich sind, d. h. wenn Länge und Umfang des Querschnitts bei allen in gleichem Verhältnisse stehen, so verhalten sich bekanntlich die Schwingungen der eingeschlossenen Luftsäulen umgekehrt wie die Längen der Pfeifen, so dafs man also in dieser Beziehung sagen kann, die Tonhöhe hängt von der Länge ab, d. h. die Länge einer, einem beliebigen Tonverhältnisse entsprechenden Labialpfeife ist entweder irgend ein aliquoter Theil, oder irgend ein Vielfaches der als Einheit angenommenen Länge einer ihr ähnlichen Labialpfeife.

Die Tonhöhe kann aber auch geändert werden, wenn blofs der Umfang geändert wird. Allein man weifs wohl im Allgemeinen, dafs durch Vergröfserung desselben der Ton tiefer und durch Verkleinerung höher wird, kennt aber die Verhältnisse noch nicht, nach welchen diese Aenderungen geschehen müssen, um gewissen Tonverhältnissen zu entsprechen. Obgleich nun weder von einem System ähnlicher Pfeifen, noch auch von solchen,

1) S. Annalen, Bd. LVIII S. 95.

Digitized by Google

welche gleiche Länge, aber verschiedene Weite haben, beim Orgelbau Gebrauch gemacht werden kann, aus Gründen, deren Auseinandersetzung hier zu weit von dem in Rede stehenden Gegenstande ablenken würde, so ist doch eine solche Untersuchung unstreitig von wissenschaftlichem Interesse.

Ueber die in der Ueberschrift angegebenen Untersuchungen hat der Verf. drei verschiedene Versuche angestellt, die aber von der Beschaffenheit waren, dafs durch sie nichts entschieden werden konnte.

Durch den Versuch No. 4 wurde zwar ermittelt, nach welchen Verhältnissen die Länge der Labialpfeifen von einerlei Weite geändert werden müsse, um die diatonische Durtonleiter anzugeben; allein die hieraus abgeleiteten, und in dem Schema, S. 99, angegebenen Tonverhältnisse, welche der Hälfte, dem vierten und achten Theil einer gegebenen Pfeifenlänge entsprechen sollen, sind unrichtig, da sie auf irrigen Voraussetzungen beruhen. Ich glaubte daher, dafs dieser Gegenstand im Interesse der Wissenschaft einer näheren Prüfung unterzogen zu werden verdiene. Eine kurze Andeutung des Weges, den der Verf. eingeschlagen hat, um zu den von ihm aufgestellten Resultaten zu gelangen, wird dazu beitragen, das Ganze übersehen und beurtheilen zu können. Er ist folgender:

I. Eine hölzerne prismatische Labialpfeife von 6″ 4‴,25 Länge Par., deren Querschnitt ein Rechteck bildet, von dessen Seiten die eine 2″ 10‴, die andere 3‴, der Umfang also 11″ 8‴ beträgt, dient als Grundlage bei diesem Versuch. Zu dieser Pfeife wurden vierzehn Röhrenaufsätze gemacht, und zwar von der Länge, dafs sie, nach der Reihe an einander gefügt, die diatonische Durtonleiter durch zwei Octaven hindurch angaben, und zwar, nach der Stimmhöhe des Instruments, womit dieser Apparat verglichen wurde, von $\bar{\bar{c}}$ an bis zu c in der kleinen Octave. Die Länge aller Röhrenaufsätze zusammen-

Digitized by Google

genommen, mit Einschluſs der ursprünglichen Pfeife betrug 3′ 7″ 5‴ Par. Maafs. Es würde überflüssig seyn, die Längen der einzelnen Röhrenaufsätze hier anzugeben, da dieſs zur Beurtheilung des Ganzen nicht erforderlich ist, einige Längenangaben ausgenommen, von welchen am gehörigen Orte die Rede seyn wird.

Ob bei diesem Apparat, aufser der Quantität der Töne, auch ihre Qualität berücksichtigt worden ist, d. h. ob bei der Anfügung eines neuen Röhrenaufsatzes eine, dem hierdurch geänderten Verhältnisse der Länge zum Umfang des Querschnitts entsprechende Schnelligkeit der Luftströmung stattgefunden habe, muſs dahin gestellt bleiben, da der Verf. hiervon nichts erwähnt. Es ist aber dieſs ein wesentliches Erforderniſs für die genaue Bestimmung des Grundtons einer Labialpfeife. Denn nur bei entsprechender Schnelligkeit der Luftströmung wird der Ton rein und voll, aber auch zugleich höher als bei dem Mangel an erforderlichem Luftzuflusse. Wird also bei einer solchen Untersuchung dieser Umstand nicht zugleich mit berücksichtigt, so bleibt es immer zweifelhaft, welcher von den verschiedenen Tönen, die eine Labialpfeife bei vermehrtem Luftzuflusse anzugeben vermag, ohne in den ersten Flageoletton überzugehen, als eigentlicher Grundton angesehen werden müsse. Man weiſs nämlich aus Erfahrung, daſs, wenn eine Labialpfeife durch einen möglichst schwachen Luftzufluſs zur Ansprache gebracht wird, durch eine stetige Vermehrung desselben unzählige Töne, ohne in den ersten Flageoletton überzugehen, erzeugt werden, von welchen der tiefste und höchste um so weiter von einander abstehen, je kürzer bei ungeänderter Weite die Pfeifen werden. Obgleich nun von den Tönen, die zwischen dem tiefsten und höchsten liegen, die zunächst auf einander folgenden, wegen der stetigen Zunahme der Höhe, durch das Gehör nicht wohl von einander unterschieden werden können, so zeichnet sich doch jedesmal einer von ihnen durch Rein-

Digitized by Google

heit und Wohlklang vorzüglich aus, und dieser ist als der alleinige Grundton anzusehen. Von den übrigen, zu beiden Seiten desselben liegenden, sind die tieferen mehr oder weniger dumpf und schwach, die höheren rauh und scharf. Die Orgelbauer nennen die genaue Bestimmung des Grundtons einer Labialpfeife die »Intonation.« Es gehört dazu nicht nur ein musikalisch gebildetes Gehör, sondern auch viele Uebung und Erfahrung, und die daraus hervorgehende Möglichkeit, Vergleichungen anstellen zu können.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dafs Pfeifen von gleicher Weite, aber verschiedener Länge, auch verschiedenen Luftzufluſs nöthig haben, um rein und voll anzusprechen, also ihren eigentlichen Grundton anzugeben. Wenn man nämlich einer Pfeife von beliebiger Länge und Weite so viel Luftzufluſs giebt, dafs sie ihren ersten Flageoletton ohne Beimischung des Grundtons angiebt, und sodann eine nur halb so lange, aber eben so weite Pfeife mit demselben Luftzuflusse zur Ansprache bringt, so giebt letztere, vorausgesetzt, dafs die Luftströmung bei beiden einerlei Richtung gegen das Oberlabium hat, bloſs ihren Grundton an, hat also zur Hervorbringung ihres ersten Flageolettons einen gröſseren Luftzufluſs nöthig.

II. In Beziehung auf die in I. genannten Röhrenaufsätze bemerkt der Verf. S. 98: »Zwar rechnet man bei den Labialpfeifen, unter den gewöhnlichen Verhältnissen ihrer Weite zur Länge, auf das groſse *C* 8′, auf das kleine 4′ u. s. w. Welche Fuſslänge aber da gemeint sey, finde ich nirgends angegeben, wahrscheinlich ist der rheinländische Fuſs gemeint.«

Die Ansicht, welche der Verf. von den bei dem Orgelbau gebräuchlichen Ausdrücken »8füſsige, 4füſsige u. s. w. Pfeifen« hat, so wie die Meinung, als liege hierbei rheinländisches Maafs zu Grunde, ist irrig, und muſste daher nothwendig, wie sich aus dem Folgenden

Digitized by Google

ergeben wird, unrichtige Folgerungen veranlassen. Dafs diese Ausdrücke nicht so zu verstehen seyen, als ob eine Pfeife, welche das grofse C angiebt, wirklich 8', das kleine c wirklich 4' u. s. w. nach irgend einem Fufsmaafse lang seyn müsse, geht aus Folgendem hervor.

1) In den Lehrbüchern der Physik und Akustik wird zwar behauptet, dafs eine offene prismatische oder cylinderförmige Pfeife, welche den tiefsten Ton von 32 (einfachen) Schwingungen in einer Secunde, den man $\underline{\underline{C}}$ genannt hat, angiebt, 32 Par. Fufs lang seyn müsse, und dafs diese Gröfse gefunden werde, wenn man die Länge der Bahn, welche der Schall in einer Secunde zurücklegt, durch die Zahl der Schwingungen, welche jenen Ton hervorbringen, dividire. Allein dieser Behauptung kann aus dem Grunde keine allgemeine Gültigkeit zugestanden werden, weil wegen des Einflusses der Weite auf die Tonhöhe auch eine Pfeife, welche gröfser oder kleiner als 32 Fufs ist, denselben Ton angeben kann. Dasselbe gilt aus gleichem Grunde von den Pfeifen, welche die Töne von 64, 128, 256 u. s. w. Schwingungen, d. h. die Töne der zunächst aufeinanderfolgenden Octaven, also $\underline{C}$, C, c u. s. w. angeben, und die, wenn sie einander ähnlich sind, beziehungsweise $\lessdot\!\!=\!\!\gtrdot$ 16', $\lessdot\!\!=\!\!\gtrdot$ 8', $\lessdot\!\!=\!\!\gtrdot$ 4' u. s. w. seyn können. Dafs dieſs von allen Schwingungszahlen ohne Ausnahme gelten müsse, liegt in der Natur der Sache.

2) Die Stimmhöhe ist nicht zu allen Zeiten dieselbe geblieben, und ist auch gegenwärtig noch an verschiedenen Orten verschieden. So gehören z. B. bei der Stimmhöhe, wie sie in Berlin beim Theater herrscht, zu $\overline{\overline{c}}$ 1048,8 Schwingungen in einer Secunde. Nimmt man nun an, dafs zu dem tiefsten vernehmbaren Ton oder $\underline{\underline{C}}$ 32 Schwingungen gehören, also zu $\overline{\overline{c}}$ 1024, so ergiebt sich dar-

Digitized by Google

daraus die Gröfse der veränderten Stimmhöhe. Dafs nun die Pfeife, welche den Ton von 1048,8 Schwingungen angiebt, kürzer seyn müsse als die, welche den Ton von 1024 Schwingungen angiebt, vorausgesetzt, dafs sie ähnlich sind, geht hieraus von selbst hervor. Dasselbe gilt von den höheren und tieferen Octaven. Bequemlichkeitshalber hat man indessen beim Orgelbau die Ausdrücke 32füfsige, 16füfsige, 8füfsige u. s. w. Pfeifen beibehalten, und versteht z. B. unter einer 8füfsigen Pfeife eine solche, welche das *C* in der grofsen Octave angiebt, obgleich sie kleiner als 8 Par. Fufs ist. Um jedoch die wahre Gröfse dieser Pfeifen mit irgend einem Maafse, wo nicht in völlige, doch in nähere Uebereinstimmung zu bringen, hat man das Leipziger gewählt, welches daher auch das Orgelbaumaafs genannt zu werden pflegt.

III. Der Verf. reducirt sodann die aus sämmtlichen Röhrenaufsätzen bestehende Pfeife, welche, wie bereits erwähnt, 3′ 7″ 5‴ lang ist, und das kleine *c* angiebt, auf rheinl. Maafs, und bemerkt dabei: »das kleine *c* soll 4′ Kanallänge haben. Das trifft mit 3′ 9″ (als dem reducirten Maafse) nahe überein.«

Abgesehen davon, dafs bei einer Untersuchung, wie die vorliegende, wobei es auf genaue Bestimmung der Tonverhältnisse ankommt, 3′ 9″ keineswegs als nahe übereintreffend mit 4′ angesehen werden können, indem die Töne, welche von diesen Längen abhängen, bedeutend verschieden sind, so kommt hierbei hauptsächlich das in Betracht, dafs der Verf. mit dem Ton, den diese Pfeife angiebt, den der 2füfsigen vergleicht, dabei aber den Fehler begeht, dafs er:

1) diesen Ton nicht genau bestimmt, indem er sagt: »das eingestrichene *c* soll 2′ Kanallänge haben; es hat aber nur (nach dem Apparat) 1′ 5″ 10‴,5 und die Kanallänge von 2′ fällt hier zwischen *g* und *a*, also ungefähr auf *gis*.« Bei dieser Bestimmung ist es aber zwei-

Digitized by Google

felhaft, ob sie zwischen *gis* und *g* oder zwischen *gis* und *a* fällt.

Sodann betrachtet 2) der Verf. 2 Par. Fufs als die Hälfte von 3′ 7″ 5‴ Par., indem er sagt: »der Umfang des Querschnitts 11″ 8‴, also nahe an 1′, verhält sich zu der Kanallänge von 3′ 7″ 5‴ des kleinen *c* ungefähr wie 1 : 4″.

Abgesehen von der Verschiedenheit dieser Verhältnisse, so kommt hier wieder hauptsächlich das in Betracht, dafs der Verf. unter dem Verhältnisse 1 : 4 das Verhältnifs des Umfangs zur ganzen Pfeifenlänge versteht, woraus von selbst folgt, dafs in gleicher Beziehung unter dem Verhältnisse 1 : 2 nichts anderes verstanden werden könne, als das Verhältnifs des Umfangs zur halben Pfeifenlänge. Nun heifst es in dem oben erwähnten Schema: »Wenn das Verhältnifs des Umfangs zur Länge wie 1 : 4 ist, so ist der Ton der Länge gemäfs (hier klein *c*), und bei dem Verhältnisse 1 : 2 eine grofse Terz tiefer als der Länge gemäfs« (also klein *as* oder *gis*, was hier ohne merklichen Fehler als gleich bedeutend gelten kann). Nach III. 1) aber ist die Pfeife, welche diesen Ton angiebt, 2′ lang, die Bestimmung des Tons also, welcher dem Verhältnisse 1 : 2 entspricht, unrichtig, denn die Hälfte von 3′ 7″ 5‴ ist 1′ 9″ 8‴,5. Vergleicht man diese Gröfse mit dem Apparat, so ergiebt sich, dafs sie zwischen $a = 1'\,10''\,6'''{,}75$ und $h = 1'\,7''\,8'''$ fällt, und um 10‴,25 kleiner als *a*, und um 2″ 0‴,5 gröfser als *h* ist, also näher an *a* als an *h*, folglich zwischen *a* und *b* liegt. Wenn demnach eine Pfeife von den genannten Dimensionen in ihrer Mitte parallel mit der Grundfläche durchschnitten wird, so giebt die dadurch entstandene Pfeife einen Ton an, welcher nicht völlig eine kleine Terz tiefer ist, als er seyn würde, wenn die Weite in demselben Verhältnisse geändert worden wäre, d. h. wenn die Pfeifen einander ähnlich wären. Aus gleichem Grunde sind die den Verhältnissen

Digitized by Google

1 : 1 und 1 : $\frac{1}{2}$ entsprechenden Töne unrichtig angegeben.

Um hierüber genaueren Aufschluſs zu erhalten, so wie hauptsächlich auch darüber, ob bei fortgesetztem Halbiren einer Labialpfeife die Töne je zweier zunächst aufeinanderfolgenden einerlei Verhältniſs zu einander haben, lieſs ich zwei Apparate, jeden von vier Pfeifen, anfertigen. Die längste Pfeife des einen ist 4 Casselsche Fuſs lang, und der Querschnitt bildet einen Quadrat, dessen Seite 3″ beträgt. Von den übrigen Pfeifen ist jede folgende halb so groſs als die vorhergehende. Bei dem andern Apparat hat die längste Pfeife genau die Dimensionen, wie sie bei des Verf. Apparat angegeben sind. Die längste Pfeife des ersten Apparats giebt einen Ton an, der, nach der Stimmhöhe des Instruments, womit er verglichen wurde, zwischen *c* und *H* in der Mitte liegt. Der Ton der zweiten ist genau *a*; der der dritten etwas höher als $\overline{fis}$, dem Einklang nahe; der der vierten etwas höher als $\overline{\overline{d}}$, deren Einklang näher als der Ton der zweiten. Die Töne des zweiten Apparats sind etwas tiefer als die des ersten, da die Pfeifen länger sind. Da aber der Aufschnitt höher und der Umfang kleiner als beim ersten ist, so ist die Verschiedenheit der Stimmhöhe geringer, als sie bei einerlei Aufschnitt und Umfang seyn würde.

Wären die Pfeifen einander ähnlich, so würden sie der Reihe nach die Töne der zunächst auf einander folgenden Octaven angeben. Bezeichnet man demnach den Ton der gröſsten Pfeife, da er tiefer als *c* ist, mit *c*—, und die Octaven auf die herkömmliche Weise, vergleicht sie mit den Tönen, welche die Pfeifen bei ungeänderter Weite angeben, und stellt sie, der bequemeren Uebersicht wegen, so zusammen:

$$c—,\ \overline{c}—,\ \overline{\overline{c}}—,\ \overline{\overline{\overline{c}}}—,$$
$$a,\quad \overline{fis}+,\ \overline{\overline{d}}+,$$

Digitized by Google

so ist hieraus ersichtlich, dafs die Verhältnisse der Töne je zweier zunächst auf einander folgender Pfeifen ungleich sind, da $c-$: a gröfser als eine grofse Sexte ist, a : $\overline{fis}+$ sich einer grofsen Sexte mehr nähert, indem $\overline{fis}+$ dem Einklang nahe ist, $\overline{fis}+$: $\overline{\overline{d}}+$ kleiner als eine kleine Sexte ist, indem $\overline{\overline{d}}+$ sich dem Einklang mehr nähert als $\overline{fis}+$. Zugleich stellt sich hierbei der Unterschied heraus, um welchen die Töne der drei letzten Pfeifen tiefer sind, als sie seyn würden, wenn diese Pfeifen der ersten ähnlich wären, und es geht aus dem Ganzen hervor, dafs der Einfluſs der Weite auf die Tonhöhe um so gröfser ist, je kleiner das Verhältnifs des Umfangs zur Länge wird, und umgekehrt. Dafs dieser Einfluſs stetig sey, d. h. dafs er bei zwei verschiedenen Verhältnissen, die zwischen den genannten liegen, nicht einerlei seyn könne, liegt in der Natur der Sache, und eben so auch, dafs er, wenn die Verhältnisse des Umfangs zur Länge gröfser werden, nicht $=0$ werden könne.

Digitized by Google

IV. *Galvanische Einzelnheiten; von G. S. Ohm.*

Die nun folgenden Thatsachen theile ich in keiner andern Absicht mit, als um Hergänge, an welche theoretische Ansichten vielfach geknüpft worden sind, auf den Boden zu verweisen, dem sie in Wahrheit angehören. Es haben seit längerer Zeit mehrere der hervorragendsten Naturforscher die Contacttheorie durch Experimente schlagen zu können geglaubt, in denen selbst mindestens eben so viel Dunkelheit zurückblieb, als sie mit denselben zu verjagen je hoffen durften, und dabei gab sich das, zuweilen offen ausgesprochene, Bestreben zu erkennen, derlei halberkannte Erscheinungen zu diesem Behufe möglichst zu vervielfältigen und auf allerhand Arten abzuändern, wie wenn in der Menge der Beweise deren Schwäche sich verlieren sollte. Mein Zweck ist hier umgekehrt der, einige wenige von jenen geheimnifsvollen Thatsachen mehr aufzuhellen, um sie zu theoretischen Zwecken brauchbarer zu machen; jedoch werde ich mich hier an dieser Stelle einer jeden daran geknüpften Nutzanwendung geflissentlich enthalten, da ich an einem andern Orte darauf zurückzukommen gedenke.

1) Ueber das Verhalten des Eisens in Schwefelkaliumlösung.

Das galvanische Verhalten des Eisens gegen Platin und ähnliche Metalle in Schwefelkaliumlösung fand ich genau so, wie es von Faraday beschrieben worden ist. Das Eisen zeigte sich im ersten Augenblick der Schliefsung der Kette mäfsig stark negativ gegen Platin, die Nadel wich bis auf 70° zur Seite, zeigte jedoch schon nach Ablauf von wenigen Minuten nur noch 5° an; ein

Digitized by Google

Einschieben von, mit saurem Wasser befeuchteten Papier zwischen Platin und Eisen machte, dafs ein stärkerer Strom auftrat, der jedoch nach wenigen Minuten die Nadel nur noch um 20° ablenkte. Hierbei will ich bemerken, dafs mein Galvanometer aus mehreren tausend Windungen sehr feinen Kupferdrahts mit einfacher Magnetnadel bestand, und dafs man auch eine umgekehrte Erstwirkung bei obigem Versuche erhalten kann, wenn man eine lang gestandene und dadurch unrein gewordene Schwefelkaliumlösung dazu gebraucht.

Während dieser Versuche machte ich jedoch die Wahrnehmung, dafs wenn das Eisen unter der Schwefelkaliumlösung mit einer Glaskante bei ziemlich starkem Drucke gerieben wird, die zuvor negative Wirkung des Eisens in die positive umspringt, welche letztere sich um so stärker zeigt, je schneller und umfangreicher das Reiben geschieht. Dafs diese Umkehrung des Stromes nicht etwa blofs Folge der bewegten, an dem Metalle aufsteigenden Flüssigkeit sey, davon kann man sich leicht dadurch überzeugen, dafs sie nicht eintritt, wenn man den Glasstreifen ohne Druck über dem Eisen weggleiten läfst, in solcher Weise, dafs die Flüssigkeit dabei weit mehr in Bewegung kommt als zuvor.

Diese Wahrnehmung erzeugte in mir die Vermuthung, dafs an jener eigenthümlichen Wirkung des Eisens in Schwefelkaliumlösung ein in dieser Flüssigkeit sich bildender Ueberzug Schuld sey, den näher kennen zu lernen mein ferneres Bestreben war. Zu dem Ende tauchte ich rein geschabtes Eisen in Schwefelkaliumlösung kurze Zeit ein, nahm es dann heraus, wusch es in destillirtem Wasser sorgfältig ab, und trocknete es dann möglichst schnell in Filtrirpapier. Das so behandelte Eisen schien an der Stelle, wo es eingetaucht war, durchaus keine Veränderung erlitten zu haben; es zeigte dieselbe Farbe und denselben Glanz, wie zuvor. Ich schabte jetzt die eingetaucht gewesene Stelle mit einem Streifen

Digitized by Google

reinen Silbers vorsichtig ab, und fand, dafs sich an der Kante des Silberstreifens, womit geschabt worden war, kleine, mit blofsem Auge kaum wahrnehmbare Theilchen ansetzten, die ich jedoch trotz aller Mühe nur in höchst geringer Menge erhalten konnte. Diese Theilchen zeigten, durch die Lupe gesehen, eine schwärzliche Farbe. Brachte ich diese schwarzen Punkte auf einen reinen, über weifsem Papier liegenden Glasstreifen und einen Magnet in ihre Nähe, so wurden sie sämmtlich von ihm angezogen; brachte ich dagegen diese schwarzen, auf dem Glasstreifen liegenden Pünktchen unter das Mikroskop und einen Tropfen Vitriolöl mit ihnen in Berührung, so blieben sie regungslos und unverändert liegen, während Feilspäne, von demselben Stück Eisen genommen und in denselben Tropfen gebracht, augenblicklich sich mit einer so grofsen Menge von Luftbläschen überzogen, dafs man von ihnen selbst nichts mehr zu sehen im Stande war.

Diese Beobachtungen machten mir es wahrscheinlich, dafs das Eisen in der Schwefelkaliumlösung einen höchst dünnen Ueberzug von Schwefeleisen auf derselben Stufe wie im Magnetkies annehme, und diese meine Vermuthung erhielt einen hohen Grad von Gewifsheit, als ich wahrnahm, dafs Magnetkies, geglühter Schwefelkies, oder auch in der Weifsglühhitze mit Schwefel überzogenes Eisen nicht nur in der Schwefelkaliumlösung, sondern auch in allen andern, zu den Versuchen herbei genommenen, salzigen und sauren Flüssigkeiten mit Platin und andern Körpern sich ganz so verhielt, wie das in Kaliumlösung eingetauchte, sorgfältig abgewaschene und sogleich getrocknete Eisen selbst. Ja sogar in solchen Flüssigkeiten, welche auf das Schwefeleisen zersetzend einwirken, zeigte sich die Gleichartigkeit der Wirkung von vorn herein eine geraume Zeit hindurch fort. Weil indessen doch noch mehr und bessere Beweise für das Daseyn eines solchen Ueberzugs wünschenswerth waren, so ging

Digitized by Google

ich meinen Freund und Kollegen, Hrn. Prof. Leykauf, an, zu versuchen, in wie weit sich dieser Hauch in rein chemischer Weise verfolgen lasse, und derselbe theilte mir hierüber mit einer Bereitwilligkeit, welche öffentlich anzuerkennen ich nicht umhin kann, Folgendes mit:

»Das zu meinen Versuchen dienende Schwefelkalium wurde bereitet aus chemisch reinem Schwefel und reinem Aetzkalihydrat durch Zusammenschmelzen in einem hohen Glaskolben. Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis weder Wasserdämpfe, noch Schwefeldämpfe mehr entbunden wurden. Das erhaltene Schwefelkalium wurde mit heifsem Wasser zu einer concentrirten Lösung gebracht, blieb in vollgefüllten und wohl verschlossenen Glasfläschchen mehrere Tage lang stehen, und wurde dann erst zu den Versuchen verwendet. Das Eisen und der Stahl, welche zu diesen Versuchen dienten, wurden vor dem Gebrauche gereinigt, und zwar zuerst blank gefeilt, dann mit einem scharfen Messer auf das Vollkommenste abgeschabt, und zuletzt noch mit vollkommen trockner und reiner Leinwand abgerieben. Die Operation des Abschabens macht das Eisen zu diesen Versuchen besonders geschickt, da durch blofses Feilen das Eisen von den Feilen, die gewöhnlich mit Fett bestrichen sind, Fettigkeit annimmt, und in den, selbst durch den feinsten Feilstrich erhaltenen Vertiefungen eine Menge Eisentheile zurückgehalten werden, sey es durch Adhäsion, oder durch magnetische Anziehung, von welchen es nicht leicht befreit werden kann. Aus demselben Grunde darf das Abreiben des Eisens nicht mit Wolle, welche fettet, noch mit Leinwand geschehen, die mit Seife in harten, kalkhaltigen Wassern gewaschen worden ist.«

»Das so auf seiner Oberfläche möglichst rein gemachte Eisen wurde sogleich in die ziemlich concentrirte Lösung von reinem fünffach Schwefelkalium getaucht, nach einer Secunde herausgenommen, in vollkommen luftfreiem

Digitized by Google

destillirten Wasser abgewaschen, und, ohne zu reiben, in Leinwand abgetrocknet. Es zeigte bei genauer Betrachtung keine Veränderung, selbst nicht mit Zuziehung einer 400fachen Vergröfserung; nur an der Gränze der Eintauchung konnte man eine etwas dunklere Färbung des Metalles bemerken. Es wurde nun untersucht, wie sich das Eisen sogleich nach dem Abwaschen und Abtrocknen in der Wärme verhält, und es ergab sich, dafs das in fünffach Schwefelkalium getauchte Ende einen deutlich wahrnehmbaren Schwefelgeruch verbreitete, den ein nicht in Schwefelkalium gebrachtes, übrigens ganz gleich behandeltes Eisen nicht, oder doch nur in einem fast unmerklichen Grade erkennen liefs. Selbst nachdem das eingetauchte und abgetrocknete Eisenstück mit kochendem, destillirtem Wasser etliche Minuten lang behandelt war, konnten mehrere Personen den Geruch nach Schwefel beim Erhitzen der eingetauchten Stelle noch erkennen.«

»Es drängte sich die Vermuthung auf, dafs das Eisen mit einer geringen Schicht Schwefeleisen überzogen seyn könnte, da aber hier das Schwefeleisen nur auf nassem Wege entstanden seyn konnte, so mufste es Schwefeleisenhydrat seyn, und als solches sich an der Luft schnell oxydiren. Ein in Schwefelkalium getauchtes und abgewaschenes Eisen oxydirte sich auch wirklich bedeutend stärker an der eingetauchten Stelle, als an irgend einem andern Theil, wenn es nur wenige Stunden an der Luft gelegen hatte. Derselbe Fall trat ein, wenn das eingetauchte, abgewaschene und getrocknete Eisen in Luft haltendem Wasser allmälig erwärmt wurde, und zwar trat hier die Veränderung noch deutlicher und schneller hervor. Wurde jetzt die mehr oxydirte Stelle erwärmt, so konnte, wie natürlich, kein Geruch nach Schwefel mehr wahrgenommen werden, da das etwa vorhandene Schwefeleisen in basisch schwefelsaures Eisenoxyd übergegangen seyn mufste.«

Digitized by Google

»Die Gegenwart des Schwefels an der eingetauchten Stelle weisen folgende Reactionen vollkommen nach: Wird ein in Schwefelkalium getauchtes Eisen, abgewaschen und schnell getrocknet, mit einer Platte von chemisch reinem Silber so bedeckt, dafs fast keine Luft dazwischen ist (welches dadurch erzielt werden kann, dafs man zuvor die Silberplatte auf der Eisenplatte abschleift), und werden nun beide durch eine Weingeistflamme stark erhitzt, so zeigt sich das Silber bei günstig auffallendem Lichte vollkommen braun, und zwar nur an der Stelle, wo das Silber die in Schwefelkalium getauchte Eisenstrecke berührt, alle übrigen Stellen des Silbers, obwohl auch in inniger Berührung mit dem Eisen, bleiben blank; bei minder günstig auffallendem Lichte erscheinen die sonst braunen Stellen weifs, aber matt, während die übrigen glänzend bleiben.«

»Obwohl vielfache Versuche angestellt wurden, den Schwefel durch Luft, Salpetersäure und dergleichen in Schwefelsäure umzuwandeln, und deren Gegenwart durch salpetersauren Baryt darzuthun, so blieben diese doch alle fruchtlos, so lange Eisenflächen dazu verwendet wurden, die nicht mehr als 6 Quadratzoll betrugen; als aber 8 bis 12 Quadratzoll dazu genommen wurden, entstand eine ganz deutliche Reaction. Zu diesem Versuche war das Eisen auf das Sorgfältigste gereinigt, in Schwefelkalium eingetaucht, mit destillirtem Wasser abgewaschen und gut, aber schnell, mit Leinwand abgetrocknet, hierauf der feuchten Luft 10 Stunden lang ausgesetzt worden, zuletzt mit Salpetersäure behandelt und mit essigsaurem oder salpetersaurem Baryt geprüft, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervorgebracht wurde.«

»Da die Behandlung des eingetauchten Eisens mit Salpetersäure immer eine saure Flüssigkeit hervorbringen wird, das Eindampfen bei so unendlich geringer Menge des zu untersuchenden Gegenstandes nicht wohl rathsam

Digitized by Google

ist, so kann eine geringe Menge von Schwefelsäure durch jenes Reagenz nicht wohl nachgewiesen werden. Bei einem Ueberschufs von Salpetersäure, besonders in der Wärme, bleibt der Baryt ohnehin ein ungenügendes Reagenz auf geringe Quantitäten von Schwefelsäure. Besonders leicht nachweisbar ist die Gegenwart des Schwefels an einem in Schwefelkalium getauchten Stück Eisen, wenn man dieses zum positiven Pole einer Kette macht, welche durch eine Flüssigkeit von sehr reinem Natron und Wasser geschlossen wird (das Natron wurde hierzu durch Verbrennen von Natrium erzeugt). Schon bei Anwendung von 3 bis 4 Quadratzoll des in Schwefelkalium getauchten Eisens zeigt das Natron einen Gehalt an Schwefelsäure, wenn die Natronflüssigkeit gesäuert und mit essigsaurem Baryt geprüft wird.«

»Ein noch einfacheres Reagenz bietet das salpetersaure Quecksilberoxydul dar. Das in Schwefelkalium getauchte, gewaschene und abgetrocknete Metall wird sogleich in eine Mischung von 8 Tropfen einer concentrirten, klaren, salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit 1 Unze Wasser getaucht, dann zeigt sich schon nach wenigen Secunden die in Schwefelkalium getauchte Stelle gelblich, endlich bläulich. Auch das Metall zersetzt die salpetersaure Quecksilberoxydullösung, aber es überzieht sich das Eisen an Stellen, die nicht in die Schwefelkaliumlösung eingetaucht waren, mit einer grauen Decke, die später als metallisches Quecksilber erkannt wird, in dem ersten Momente aber ein Oxydul des Quecksilbers zu seyn scheint. — Bei concentrirteren Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul tritt die Reaction an den ungetauchten Stellen des Eisens zuerst ein; es färbt sich das Eisen an diesen Stellen matt grau, kurz darauf wird die eingetauchte Stelle bräunlich, und es erscheint die Gränze der Einsenkung des Eisens in die Schwefelkaliumlösung so deutlich, als man es nur immer wünschen kann. Ein Stück Eisen nach der bisherigen Weise

Digitized by Google

in Schwefelkalium behandelt, auf einer Seite mit dem Messer streifenweise abgeschabt, zeigt diese Streifen nach dem Eintauchen in salpetersaures Quecksilberoxydul noch ganz deutlich mit matt grauer Farbe, alle übrigen eingetauchten Stellen sind bräunlich. Selbst wenn ein in Schwefelkalium eingetauchtes Stück Eisen mit Kreide rasch abgeschliffen wird, so erkennt man durch Eintauchen in salpetersaures Quecksilberoxydul noch vollkommen die eingetauchte Stelle.«

»Der auf dem Eisen entstandene Ueberzug wird nicht entfernt durch die Lösungsmittel des Schwefels.«

»Werden unter Schwefelkalium blanke Eisenstücke längere Zeit an einander gerieben, so bemerkt man keinen Niederschlag von Schwefeleisen in der Lösung; er erscheint auch noch nicht nach Verlauf von 2 bis 8 Tagen, wohl aber bemerkt man an dem unteren Theil der Flüssigkeit eine etwas dunklere Färbung. Nach 6 bis 8 Wochen war in dieser Flüssigkeit ein, eine Linie hoher, Niederschlag von Schwefeleisen, das eine vollkommen rein grüne Farbe hatte, während in derselben Schwefelkaliumlösung, in der nur kein Eisen gerieben worden war, nicht die leiseste Spur von Schwefeleisen entstand.«

»Jede Verbindung von Schwefel und Kalium, gleichviel ob einfach oder fünffach Schwefelkalium, wirkt in gleicher Weise auf das Eisen. Desgleichen wirkt eine alkoholische Lösung gleich der wäfsrigen, nur ist zu beachten, dafs, wenn die alkoholische Lösung aus einem Schwefelkalium, das freien Schwefel mit sich führt, gewonnen wird, auf jedem Metalle, selbst auf Platin, ein sehr dünner Ueberzug von Schwefel sitzen bleibt, der selbst nicht mit Wasser und auch nicht durch gelindes Reiben zu entfernen ist.«

»Bei diesen verschiedenen Versuchen wurde immer einerlei Eisen angewendet, und zwar solches, das am wenigsten Schwefel führte. Ganz schwefelfrei fand ich kein Eisen.«

Digitized by Google

2) Ueber das Verhalten des Eisens in salpetriger und in Salpetersäure.

Wenn mit dem Vorigen der Grund des exceptionellen Verhaltens des Eisens in einer Schwefelkaliumlösung aufser allen Zweifel gesetzt worden ist, so dafs von jetzt an von keinem galvanometrischen Verhalten zwischen Eisen und Platin in einer Schwefelkaliumlösung die Rede mehr seyn kann, sondern nur noch von einer galvanischen Beziehung zwischen Schwefeleisen und Platin in dieser Flüssigkeit, wodurch die ganze Sachlage eine völlig andere wird, so ist mir diefs zwar bis jetzt noch nicht in dem gleichen Grade hinsichtlich des aufsergewöhnlichen Verhaltens des Eisens in salpetriger und in Salpetersäure gelungen; jedoch haben auch hierin meine, und noch mehr meines gefälligen Kollegen Leykauf's Bemühungen den Gegenstand bis dahin geführt, wo er einer gründlicheren Beurtheilung unterworfen werden kann. Die Resultate dieser Bemühungen werde ich jetzt zur öffentlichen Kenntnifs bringen.

Meine ersten Versuche machte ich mit einer dunkelgrünen salpetrigen Säure, welche aus der braunen, mittelst Destillation von salpetersaurem Bleioxyd gewonnenen, durch Verdünnung mit einem gleichen Raumtheil Wasser erhalten worden war. Eisen mit Platin zeigte sich in ihr im ersten Momente stark positiv, die Nadel des Galvanometers kam jedoch nach kurzer Zeit bis nahe auf Null zurück; die Wirkung war also genau so, wie sie von Faraday angegeben worden ist. Dafs aber auch hier ein auf dem Eisen sich bildender Ueberzug Schuld an der ungewöhnlichen Erscheinung sey, davon überzeugte mich der Umstand, dafs das Eisen immer wieder an Positivität zunahm, wenn ich es unter der Flüssigkeit mit einer Glaskante rieb, aber nicht, wenn ich blofs die Flüssigkeit in der Nähe des Eisens in Bewegung setzte; deshalb war von da an meine ganze Auf-

Digitized by Google

merksamkeit blofs auf die nähere Kenntnifs dieses Ueberzugs hin gerichtet. Zu diesem Ende nahm ich das Eisen aus der salpetrigen Salpetersäure heraus, trocknete es schnell auf Filtrirpapier ab, und schabte dessen in der Flüssigkeit gestandene Oberfläche mit einem Federmesser behutsam ab, da zeigten sich sogleich an der Schneide des Federmessers Ansammlungen in ungleich gröfserer Menge, als ich sie je von dem in Schwefelkalium gestandenen Eisen erhalten konnte. Diese Ansammlungen hatten, mit der Lupe betrachtet, ein erdiges Aussehen, und boten eine grünlichweifse Farbe dar, die aber schon nach wenigen Minuten in eine gelblichbraune überging. Ganz den gleichen Ueberzug mit derselben Verwandlung fand ich auch wieder, wenn ich das Eisen, anstatt in die grüne salpetrige Säure, in eine reine concentrirte Salpetersäure eintauchte, nur schien er mir im letzteren Falle nicht so dick wie zuvor zu werden, und auch die Farbe des Eisens schien durch dieses Eintauchen nicht in demselben Grade in's Weifs getrieben worden zu seyn, wiewohl diese Verschiedenheiten auch nur in Nebenumständen ihren Grund gehabt haben können. Es schien mir aus diesen Wahrnehmungen hervorzugehen, dafs an dem in jenen Säuren stehenden Eisen ein Oxydulsalz sich bilde, welches in der Säure, worin es sich gebildet hat, unauflöslich und beständig ist, an der Luft dagegen sich schnell in ein Oxydsalz umwandelt; aber gerade diese Veränderlichkeit des Ueberzugs, welche aufser Vergleich gröfser als bei dem in der Schwefelkaliumlösung gebildeten ist, und sich, wiewohl etwas langsamer, auch an der auf dem Eisen sitzen gebliebenen Salzrinde zeigt, macht die weitere Untersuchung der unter der Säure beständigen Verbindung schwierig. Unter solchen Umständen konnte ich nichts besseres thun, als wieder denselben Freund um Beistand anzurufen, der schon bei der Untersuchung des Verhaltens des Eisens in Schwefelkalium mich so kräftig unterstützt hatte. Von ihm erhielt ich die nun folgenden Aufschlüsse:

Digitized by Google

»Die wasserfreie, reine salpetrige Säure, welche durch Erkältung der gasförmigen Säure erhalten wird, wirkt auf das reine metallische Eisen nicht ein, wenigstens nicht in gewöhnlicher Temperatur. Auch die rothgelbe salpetrige Salpetersäure (durch Destillation von salpetersaurem Bleioxyd als schwerere Flüssigkeit erhalten) zeigte gar keine Veränderung an dem Eisen, so lange dieses in ihr stand; wurde das Eisen herausgenommen, so adhärirte an seiner Oberfläche eine Spur der Säure, welche, wiewohl sie schnell verdampfte, das Eisen theilweise oxydirte. Die Verdampfung dieser Säure und die Einwirkung auf das Eisen geht so schnell vor sich, dafs in der Zwischenzeit weder ein Abtrocknen, noch sonst eine weitere Untersuchung vorgenommen werden kann.«

»Die dunkelgrüne salpetrige Salpetersäure scheint das Eisen gleichfalls nicht anzugreifen; es kommt das Metall mit seinem ganzen Glanze aus der Säure heraus, fast ganz so wie es hineinkam. Man kann die eingetauchte Fläche bei einiger Schnelligkeit wohl abtrocknen, ohne dafs das Eisen sich verändert. Eine geringe Menge Wasser auf die eingetauchte und vorsichtig abgetrocknete Stelle gebracht, entwickeln sich von der Oberfläche solcher Theile, die zuvor untergetaucht waren, Luftblasen, die mit bloßen Augen wahrgenommen werden können.«

»Wird das eingetauchte und abgetrocknete Eisen schnell und ohne viel Bewegung in verdünnte Ammoniakflüssigkeit getaucht, so ist die ganze Stelle, so weit das Eisen in die Säure getaucht war, mit einer grünen Schicht von Eisenoxydulhydrat überzogen, welche langsam von dem Eisen abfällt.«

»Das in die Säure getauchte Eisen sogleich mit Wasser abgewaschen, verhält sich an der getauchten Stelle gerade so gegen Reagentien, als ob es mit irgend einer Säure oxydirt worden wäre.«

»Das Eisen scheint demnach durch basisch salpetersaures Eisenoxydul überzogen zu seyn, welcher Ueber-

Digitized by Google

zug durch Wasser in Oxydul und in salpetersaures Oxydul zerlegt werden wird.«

»Wenn mehrere Stücke Eisen, im Ganzen 8 bis 10 Quadratzoll, unter salpetriger Salpetersäure hart aneinander geschabt werden, so wird die Säure Oxyd haltend; es scheint demnach das Oxydul nur an der Eisenfläche bestehen zu können, und, sobald es von derselben losgetrennt wird, von der Säure höher oxydirt zu werden.«

»Mehrere Eisenstücke untergetaucht in salpetriger Salpetersäure, in Leinwand schnell abgetrocknet und in höchst rectificirtem Terpenthinöl aneinander gerieben, zeigt sich in letzterem nach wenigen Tagen ein weifser Bodensatz von einem Eisenoxydulsalz; die Säure selbst aber konnte in der geringen Menge nicht wohl bestimmt werden.«

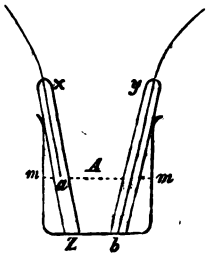
Alle diese Versuche bestätigen eine an der Oberfläche des Eisens unterhalb der Säure vorgefallene chemische Veränderung, deren Natur aber noch nicht vollständig ermittelt ist; diese Ermittlung mufs jedoch geschehen seyn, bevor man dergleichen Erscheinungen zur Unterstützung irgend einer theoretischen Ansicht mit Sicherheit wird gebrauchen können.

3) Ueber das Verhalten des Eisens oder Silbers in Kalilösung.

Das eigenthümliche galvanometrische Verhalten des Eisens oder Silbers gegen Platin und verwandte Metalle in einer Aetzkalilösung, wie es von de la Rive und Faraday beschrieben worden ist, scheint mir im Sinne der Contacttheorie leicht aus jenen allgemeineren Erscheinungen hergeleitet werden zu können, die ich in Schweigger's Journal (1830, Heft 9, S. 36 bis 50) beschrieben habe; nur die gar geringen Anfangswirkungen verlangen eine besondere Erklärung, zu deren Feststellung ich eine Reihe von Versuchen angestellt habe, die

Digitized by Google

die jedoch zur Mittheilung noch nicht ganz reif sind. Hier will ich statt dessen einen Versuch mittheilen, den Hr. Prof. Leykauf auf meine Veranlassung anstellte und in meinem Beisein wiederholte, weil er, an sich schon von grofsem Interesse, in entschiedener Beziehung zum Verhalten des Eisens in Aetzkalilösung steht. Ich bediene mich bei der Beschreibung dieses Versuches der eigenen Worte seines Urhebers:



»In ein Glas *A*, welches bis *mm* mit ausgekochtem destillirten Wasser angefüllt war, wurden zwei, ebenfalls mit ausgekochtem, destillirten Wasser gänzlich angefüllte Glasröhren *x* und *y* umgestürzt. In beide Glasröhren waren Eisendrähte eingeschmolzen, von denen der in *x* nur bis *a*, der in *y* dagegen bis auf den Boden des Glases *A* bei *b* hinreichte. Der Draht in *x* wurde mit dem positiven Pole, der in *y* mit dem negativen Pole einer aus zehn Elementen bestehenden Kette, deren Zink- und Kupferplatten 1½ Zoll Durchmesser hatten, verbunden. An dieser Vorrichtung liefsen sich nun folgende Hergänge beobachten.«

»Der Draht in *y* entwickelte bald nach dem Schlusse der Kette Gas, welche die Prüfung als Hydrogengas zu erkennen gab; der Draht in *x* aber lieferte weder Gas, noch zeigte sich an ihm irgend eine Spur von Oxydation; nach wenigen Minuten jedoch zeigte sich in der Röhre *x*, aber nur bei *z* am Boden des Glases, eine weifsgrünliche Masse, welche, untersucht, sich wie reines Eisenoxydulhydrat verhielt. Diese Masse pflanzte sich, nicht vom Ende des Drahtes in *x* aus, sondern von *z* aus, immer weiter nach *b* hin fort; vom Ende des Drahtes in *x* ab bis zum Ende dieser Röhre bei *z* hin, konnte während des Verlaufes einer ganzen Stunde noch kein Eisenoxydulhydrat beobachtet werden.«

Digitized by Google

»Das Eisenoxydulhydrat fängt an von *b* nach *z* hin gelblich (Oxydhydrat) zu werden; jetzt erst, nach Ablauf zweier Stunden, vom Schlusse der Kette an gerechnet, zeigt sich auch am Draht in *x* Eisenoxydulhydrat. Das am positiven Drahte gebildete Eisenoxydulhydrat bewegt sich in den schönsten weifsen Fäden nach dem negativen Drahte hin, umlagert hier den Draht in *y* gänzlich, aber als Oxydhydrat, und setzt sich an diesem Drahte fest, jedoch nur an dessen unterstem Ende, bei *b*, setzt sich das Eisenoxydhydrat stark an; weiter hinauf bleibt dieser Draht ganz blank. Das den positiven Draht umgebende Eisenoxydulhydrat wird später Eisenoxydhydrat, und nun entbindet bald darauf dieser Draht Sauerstoffgas, während der negative Draht das an ihm hängende Oxydhydrat zu Oxydulhydrat reducirt. Eisenoxydhydrat sammelt sich in Menge in dem Glase.«

»Es geht hieraus hervor, dafs das Eisen in der Kette Sauerstoffgas entwickelt, sobald es gehörig oxydirt ist. So lange eine Oxydul- oder eine Oxydoxydulmasse um den positiven Draht gelagert ist, bemerkt man noch kein Sauerstoffgas; erst nachdem man längere Zeit eine Oxydschicht wahrgenommen hat, erscheint der Sauerstoff. Ja es ist nicht unwahrscheinlich, dafs zunächst an dem Drahte selbst die Eisensäure entsteht, welche nur darum nicht wahrgenommen werden kann, weil sie in Berührung mit Wasser sogleich in Sauerstoffgas und Eisenoxyd zerfällt. Die Sauerstoffentbindung an dem zum positiven Pole gemachten Eisendraht kann somit erst durch die Einwirkung des Wassers auf die Eisensäure hervorgerufen werden, und in der That bemerkt man anfänglich eine Bildung von Oxydulhydrat an dem positiven Pol, später ein Entstehen von Oxyduloxydhydrat, endlich von Oxydhydrat, und noch später, nachdem schon lange Oxyd gebildet war, erscheinen die Sauerstoffgasblasen. In einer Flüssigkeit, welche weniger zersetzend auf die Eisensäure einwirkt, müfste man wohl einige Zeit hindurch

Digitized by Google

die Bildung dieses Körpers beobachten können. Folgender zu diesem Zwecke angestellte Versuch bestätigte die Bildung der Eisensäure in dieser Weise vollkommen.«

»Auf ein Stück blankes Eisen wurde ein Stückchen Kalihydrat gelegt; dasselbe zog schnell Feuchtigkeit an, und gab somit längere Zeit hindurch eine concentrirte Lösung. Der positive Pol der Kette wurde mit dem Eisenstück, der negative Pol mit dem oberen Theil des Kalistücks verbunden. In wenigen Minuten überzog sich das Eisen, da wo es mit dem Kali in Berührung war, mit einer tiefen Purpurfarbe von eisensaurem Kali, welches Salz sich mit rother Farbe — ganz gleich der, welche man bei Reactionen auf salpetrige Säure u. dergl. mittelst einer Lösung von Eisenvitriol in concentrirter Schwefelsäure erhält — in Wasser löste, sich jedoch bald in Eisenoxyd verwandelte, und diefs um so schneller, je mehr das eisensaure Kali mit Wasser verdünnt wurde. Auf die gleiche einfache Weise gelingt auch die Bildung des kupfersauren Kalis, man braucht zu dem Ende nur das Eisenstück mit einem Kupferstück zu vertauschen. Das so gewonnene kupfersaure Kali hat eine ganz schöne, hellblaue Farbe, ist aber noch unbeständiger als das eisensaure.«

»Auch in einer ziemlich concentrirten Kalilösung läfst sich die Bildung von Eisensäure leicht beobachten, indessen erscheint die Säure nur um den Draht herum mit purpurrother Farbe, in Wellenform von ihm abfallend.«

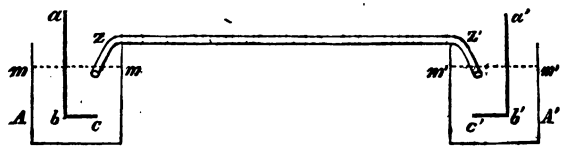
4) Ueber die Aenderung des Leitungsvermögens von wäfsrigen Flüssigkeiten durch die Wärme.

Eine Stelle, welche ich in einer der jüngsten von Poggendorff's Abhandlungen gelesen habe, giebt mir Anlafs zur Mittheilung eines Versuches, durch den ich mir Gewifsheit darüber zu verschaffen suchte, ob wirklich das Leitungsvermögen von wäfsrigen Flüssigkeiten

Digitized by Google

durch die Wärme unabhängig von einer etwaigen Störung der Polarisation erhöht wird.

In zwei Gläser A, A', die bis mm und $m'm'$ mit Kochsalzlösung angefüllt waren, ragten die etwas gebo-



genen Enden einer ebenfalls mit Kochsalzlösung angefüllten Glasröhre rr', welche etwas über einen Fufs lang und im Lichten $2\frac{1}{7}$ Linien weit war. In das eine der beiden Gläser ragte bis unter die Flüssigkeit ein rechtwinklig gebogener Kupferstreifen abc, der von b aufwärts, so weit er in der Flüssigkeit stand, mit Siegellack überzogen war; in das andere Glas ging ein eben so beschaffener Zinkstreifen $a'b'c'$ hinab, so dafs diese Metallstreifen nur durch ihre horizontal liegenden Theile bc und $b'c'$ mit der Kochsalzlösung in unmittelbarer Berührung standen. Die Enden a und a' der beiden Metallstreifen wurden mit den Enden des oben beschriebenen Galvanometers in Verbindung gesetzt, und hierauf die Flüssigkeit in der Glasröhre dadurch erhitzt, dafs man eine Weingeistflamme unter der Glasröhre von einem Glas zum andern gleichmäfsig hin und her bewegte, bis sich eine Tendenz zum Sieden zeigte. Während dieser Erhitzung gab die Galvanometernadel eine stetige Zunahme des galvanischen Stromes zu erkennen, so wie eine allmälige Abnahme während des darauf folgenden Erkaltens. Die Nadel wurde das erste Mal von 50° bis auf 60° getrieben, späterhin von 47° auf 57°, von 43° auf 49°, von 40° auf 47°, zuletzt von $36\frac{1}{7}$° auf 44°. Man sieht, dafs diese Angaben auf eine sehr grofse Aenderung im Leitungsvermögen hindeuten, und andere Flüssigkeiten, namentlich verdünnte Salpetersäure, zeigten Aenderungen unter den gleichen Umständen, welche die

Digitized by Google

hier angeführten noch um Vieles übertrafen. Die Gröfse dieser Aenderungen und der Umstand, dafs sie sich in späteren Perioden, also bei mehr vorgerückter Polarisation relativ geringer zeigten, was nicht etwa einer nicht vollständig erfolgten Abkühlung zugeschrieben werden konnte, machten mich besorgt, dafs vielleicht doch noch ein Anwogen der während der Erhitzung aus der Röhre hervortretenden Flüssigkeit gegen die Metallstreifen hin stattgefunden haben könnte, daher änderte ich den Versuch noch in folgender Weise ab.

Die Vorrichtung blieb ganz wie so eben, nur wurde ein Ende der Glasröhre, bevor diese mit der Salzauflösung angefüllt wurde, mit Blase fest zugebunden, und dann dieses Ende nach der Füllung in dasjenige Glas gebracht, worin der Kupferstreifen sich befand. Es konnte nun die am Kupfer anliegende Flüssigkeit, während die Glasröhre erhitzt wurde, unmöglich in irgend eine schädliche Bewegung gerathen; gleichwohl stieg die Nadel während der Erhitzung anfänglich von 55° auf 65°, später von 43° auf 48°, und zuletzt von 35° auf 41°. Jetzt mufste ich mir sagen, dafs die Zunahme der Wirkung der blofsen Erwärmung der Flüssigkeit zuzuschreiben, und von der in ihr sich bildenden Polarisation völlig unabhängig sey. Doch scheint die Abnahme der Aenderung in späterer Zeit noch auf irgend einen besonderen Umstand hinzudeuten.

Digitized by Google

V. *Ueber die Eigenthümlichkeit der chemischen und volta'schen Rolle, welche das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure und das zweite Sauerstoffatom der Superoxyde des Mangans und des Bleis spielen;*

von C. F. Schoenbein.

Die schönen Untersuchungen Graham's haben gezeigt, dafs das gebundene Wasser mancher Salze mehr als Eine chemische Rolle in derselben spielt. Ob es nun gleich höchst wahrscheinlich ist, dafs ähnliche Verhältnisse auch in anderartigen Verbindungen obwalten, und dafs diefs namentlich der Fall ist mit dem Sauerstoff, enthalten in gewissen Säuren und Oxyden, so hat man doch von Seite der Chemiker diesem Gegenstande noch nicht die Aufmerksamkeit geschenkt, welche derselbe nach meinem Dafürhalten verdient. Die Ermittlung der Eigenthümlichkeit des Verhaltens, welches z. B. bestimmte Sauerstoffatome gewisser Verbindungen zeigen, ist für die Theorie der Chemie von der höchsten Wichtigkeit und zu einer vollständigen Kenntnifs der Constitution dieser zusammengesetzten Körper unerläfslich nothwendig.

Wie wenig es nun auch von den meisten Chemikern eingesehen zu werden scheint, so ist nichts destoweniger wahr, dafs die Volta'schen Wirkungen der Körper im hohen Grade geeignet sind, uns über eine Menge ihrer chemischen Verhältnisse und ganz vorzugsweise über den in Frage stehenden Gegenstand Anhaltspunkte und Aufschlüsse zu gewähren. In nachstehendem Aufsatze will ich es versuchen, die Richtigkeit dieser Behauptung durch eine Reihe von Thatsachen darzuthun.

Zunächst einige beiläufige Bemerkungen über das Volta'sche Verhalten der reinen Salpetersäure gegen das

Digitized by Google

Wasser. Es ist eine den Elektro-Chemikern wohl bekannte Thatsache, dafs die beiden letztgenannten Materien eine Kette bilden, in welcher die Säure sich als das negative Element verhält, d. h. in welcher der Strom von dem Wasser zu der Säure geht. Die Ursache dieses Stromes ist nach meiner Ansicht nicht in der Vereinigung beider Flüssigkeiten unter einander zu suchen, wie Becquerel und Andere dieſs annehmen; höchst wahrscheinlich ist es ein Theil des Sauerstoffs, enthalten in der Salpetersäure, welcher eine chemische Anziehung gegen den Wasserstoff des Wassers ausübt, und eben dadurch die besagte Stromwirkung veranlafst. Ich bin deshalb auch der Meinung, dafs die Zersetzung, welche die concentrirte Salpetersäure im Sonnenlicht erleidet, nicht in einem einfachen Zerfallen dieser Verbindung in salpetrige Säure und Sauerstoff besteht, sondern dafs dieselbe von einer Einwirkung der Salpetersäure auf das Wasser herrührt, bei welcher, wie in einer Salpetersäure-Wasserkette, ein Theil des Sauerstoffs der Säure mit dem Wasserstoff des Wassers sich vereinigt.

Ein gewisser Grad von Wärme scheint wie das Licht zu wirken, und die dabei zum Vorschein kommende salpetrige Säure und der Sauerstoff dürften ebenfalls von einer durch die Salpetersäure bewerkstelligten Wasserzersetzung abzuleiten seyn.

Vermischt man salpetrige Säure mit Wasser, so wissen wir, dafs dieselbe nicht gänzlich in Stickoxyd und Salpetersäure zerfällt; es bleibt von jener Säure ein nicht unbeträchtlicher Theil unverändert im Wasser gelöst. Eine solche Lösung verhält sich nun zum reinen Wasser noch stärker negativ, als die Salpetersäure selbst, d. h. ähnlich einer wäfsrigen Chlor- oder Bromlösung zum Wasser. Auch zeigt die fragliche Säurelösung gegen reine Salpetersäure ein elektro-negatives Verhalten.

Wie man nach meiner Ansicht der Strom, den eine Chlor-Wasserkette erzeugt, herrührt von der chemischen

Digitized by Google

Anziehung, ausgeübt vom Chlor gegen den Wasserstoff des Wassers, so nimmt der durch unsere Kette hervorgerufene Strom seinen Ursprung in der Anziehung, welche das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure gegen den Wasserstoff des Wassers äufsert. Wollte ich die Rolle, welche das fragliche Sauerstoffatom spielt, mit einem elektro-chemischen Ausdrucke bezeichnen, so würde ich sagen, dafs dieses Atom eminent elektro-negativ sey, in einem viel höheren Grade, als diefs das erste und zweite Atom der gleichen Säure ist. Hieraus folgt nun auch, dafs dieses dritte Sauerstoffatom leichter mit elektro-positiven Körpern sich vereinigt, als diefs der Fall ist mit dem ersten und zweiten Atom der salpetrigen Säure, und mit dem vierten und fünften der Salpetersäure, dafs überhaupt das dritte Atom, wie in Volta'scher, so auch in chemischer Hinsicht wirke, ähnlich dem Chlor oder dem Brom. Die Erfahrung lehrt, dafs dem wirklich auch so ist.

Bekanntlich zersetzt das Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur eine wäfsrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes in der Weise, dafs dieses in das rothe Cyanid übergeführt wird. Versetzt man salpetrige Säure oder salpetrige Salpetersäure mit so viel Wasser, dafs das Gemisch vollkommen wasserhell erscheint, und vermengt man dieses mit einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes, so entsteht ein heftiges Aufbrausen und entwickelt sich Salpetergas, bei welcher Reaction das Cyanür in Cyanid sich verwandelt. Diese Umänderung wird offenbar dadurch bewerkstelligt, dafs das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure sich auf einen Theil des Kaliums, enthalten im Blutlaugensalz, wirft, und das damit verbundene Cyan abtrennt. Stark verdünnte Salpetersäure wirkt auf die Lösung des gelben Cyanürs nicht in der beschriebenen Weise ein; und thut sie es, so zeigt diefs die Anwesenheit von salpetriger Säure an. Gieſst man stark verdünnte Salpetersäure auf weifses

Digitized by Google

Cyaneisen, wie dasselbe mit reinem Eisenvitriol und dem gewöhnlichen Blutlaugensalz erhalten wird, so geht in der Färbung jener Verbindung nicht die geringste Veränderung vor sich; die auch noch so stark mit Wasser versetzte salpetrige Säure färbt dagegen das weifse Cyaneisen augenblicklich auf das Tiefste blau unter Entwicklung von Salpetergas. In Uebereinstimmung mit Millon's Beobachtungen habe ich gefunden, dafs Wasser, mit salpetriger Säure versetzt, wäfsrigen Schwefelwasserstoff augenblicklich unter Ausscheidung von Schwefel zerlegt, gerade so, wie diefs chlorhaltiges Wasser thun würde, während gleich stark verdünnte reine Salpetersäure eine solche Reaction nicht mehr veranlafst. Es versteht sich von selbst, dafs auch Selenwasserstoff durch salpetrige Säure haltendes Wasser zersetzt wird.

Mit Millon habe ich auch ermittelt, dafs Auflösungen von Hydrojod und Jodkalium durch verdünnte reine Salpetersäure nicht, wohl aber selbst durch noch so stark gewässerte salpetrige Säure zerlegt, und dafs durch letztere Pflanzenfarben gebleicht werden.

Die erwähnten Thatsachen scheinen mir auf das Genügendste darzuthun, dafs das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure hinsichtlich seiner volta'schen und chemischen Eigenschaften eine sehr grofse Aehnlichkeit hat mit dem Chlor, dafs dieses besagte Atom in gegebenen Fällen einen Salzbildner, wie z. B. das Jod aus dem Jodkalium oder dem Hydrojod, vertreiben, überhaupt an die Stelle der negativen Bestandtheile mancher Verbindungen treten, oder mit positiven Körpern sich vereinigen kann, unter Umständen, unter welchen kein anderes Sauerstoffatom der salpetrigen Säure oder der Salpetersäure, noch auch freier Sauerstoff diefs zu thun vermöchte.

Was das volta'sche Verhalten der Hyperoxyde des Mangans und des Bleis betrifft, so ist von mir und Andern schon früher nachgewiesen worden, dafs dieselben zum Wasser in einer Beziehung stehen, ähnlich derjeni-

Digitized by Google

gen des Chlors oder Broms zur gleichen Flüssigkeit. Die fraglichen Oxyde sind in einem ausgezeichneten Grade elektro-negativ gegen das Wasser, und verdanken diese Eigenschaft ihrem zweiten Sauerstoffatom, das zum Wasserstoff des Wassers sich gerade so verhält, wie das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure, oder wie das Chlor zu diesem Elemente. Eine solche Aehnlichkeit des volta'schen Verhaltens mufste daher die Vermuthung geben, dafs die genannten Hyperoxyde auch in chemischer Hinsicht wirken würden, wie die salpetrige Säure, wie das Chlor.

Folgende Thatsachen werden zeigen, in wie weit eine derartige Vermuthung gegründet war oder nicht.

Rührt man eine wäfsrige Lösung des Kaliumeisencyanürs mit gepulvertem Braunstein oder mit dem braunen Bleisuperoxyd an, so ist von mir schon vor einiger Zeit gezeigt worden, dafs sich unter den erwähnten Umständen nach und nach das Cyanür in Cyanid umwandelt, ohne dafs hiezu nöthig wäre von dem Mittel der Erwärmung Gebrauch zu machen. Rascher findet die Zersetzung allerdings bei erhöhter Temperatur statt. Es wirken demnach die erwähnten Superoxyde auf das gelbe Blutlaugensalz in einer Beziehung wenigstens gerade so ein, wie salpetrige Säure oder Chlor.

Wird in eine wäfsrige Lösung von Jodkalium reines Bleisuperoxyd oder Braunsteinpulver gebracht, so färbt sich schon nach wenigen Augenblicken und bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit gelb, und bläut letztere den Stärkekleister sehr stark. Erhitzt man die fragliche Lösung, nachdem sie einige Zeit mit den besagten Superoxyden zusammengestanden, so lange, bis sie wieder farblos geworden oder das freie Jod verjagt ist, und fügt man derselben einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure nebst Stärkekleister zu, so nimmt das Gemenge eine tief blaue Färbung an.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs die Superoxyde

Digitized by Google

auf das Jodkalium gerade so wirken, wie dieſs das Chlor und die salpetrige Säure thun: sie scheiden aus dem Haloïdsalze Jod aus, und scheinen einen Theil des letzteren in Jodsäure zu verwandeln, ohne Zweifel dadurch, daſs ein Theil des Sauerstoffs der Hyperoxyde das Kalium oxydirt, ein anderer Theil mit dem Wasserstoff des Wassers sich verbindet und der von letzterem abgetrennte Sauerstoff mit dem ausgeschiedenen Jod zu Jodsäure sich vereinigt, welche ihrerseits mit dem entstandenen Kali zu einem Jodat zusammentritt. Möglich, aber nicht wahrscheinlich, ist es auch, daſs unter den erwähnten Umständen das Jod auf Kosten eines Theiles des Sauerstoffs der Hyperoxyde sich oxydirt.

Das Chlor und das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure vermögen Pflanzenfarben zu zerstören, das heiſst mit einem Theil des Wasserstoffs dieser organischen Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu verbinden.

Sollte es sich vielleicht mit dem zweiten Sauerstoffatom der Superoxyde des Mangans und des Bleis eben so verhalten? Gieſst man Wasser, das durch gewöhnliche Indigolösung merklich stark gebläut worden, auf Braunsteinpulver oder braunes Bleioxyd und rührt das Ganze einige Male um, so ist das Indigoblau zerstört und erscheint die abfiltrirte Flüssigkeit gelb gefärbt, d. h. gerade so, wie Indigolösung, die mit Chlor behandelt worden. Es muſs jedoch bemerkt werden, daſs die Zerstörung des Farbstoffs wesentlich bedingt wird durch die Anwesenheit der freien Schwefelsäure in der Indigolösung; denn rührt man z. B. Bleisuperoxyd zusammen mit Lackmustinctur, so bleibt letztere so lange unverändert, bis man ihr einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt hat.

Ohne Zweifel verhält sich die Hälfte des Sauerstoffs, enthalten in der Chromsäure, ganz so, wie das dritte Sauerstoffatom der salpetrigen Säure und das zweite Sauerstoffatom der Superoxyde des Mangans und des Bleis.

Digitized by Google

Es befindet sich in ihr, wie in den anderen so eben genannten Materien, dieser Sauerstoffantheil in einer, ich möchte, wenn der Ausdruck erlaubt ist, sagen, chemischen Spannung, oder in einem solchen elektro-negativ erregten Zustand, dafs es nur des geringsten Anstofses bedarf, um sich aus seiner Verbindung loszutrennen und mit einer elektro-positiven Materie sich zu verbinden. Dieser Zustand scheint demjenigen ähnlich oder gleich zu seyn, in welchem sich z. B. der Sauerstoff des Wassers befindet, das unter den Einfluſs einer Volta'schen Vorrichtung gestellt ist.

Weitere Untersuchungen über die im vorstehenden Aufsatze besprochenen Verhältnisse dürften zeigen, dafs auch verschiedene Atome von Schwefel u. s. w., enthalten in gewissen Verbindungen, ebenfalls verschiedene Rollen, sowohl in chemischer als volta'scher Hinsicht, spielen, und mir will es scheinen, als ob dieser Gegenstand in einem nicht geringen Grade die Aufmerksamkeit des Chemikers und des Physikers verdiene.

VI. *Bemerkungen zu einem Aufsatz des Hrn. Beetz über die Passivität des Eisens; von Hrn. Martens.*

In No. 6 d. J. der *Annalen der Physik und Chemie* (Bd. 62 S. 234) habe ich mit vielem Interesse einen Aufsatz des Hrn. Beetz gelesen, in welchem dieser Physiker, gleich Hrn. Ryke und mir (Annalen, Bd. 61 S. 125 und *Bulletin de l'acad. de Bruxelles*, *T. X p.* 86) erkannt hat, dafs das Eisen bei Hitze in einem Wasserstrom passiv werden und dieselbe matte oder bläuliche Farbe annehmen kann, die man bisher allgemein einer oberflächlichen Oxydation zugeschrieben hat. Allein Hr.

Digitized by Google

Beetz glaubt, wider meine Meinung, dafs dieser Farbenwechsel beim metallischen Eisen noch einer dünnen Oxydhaut, die sich selbst in dem Wasserstoff bilden könne, zugeschrieben werden müsse. Er stützt sich darauf, dafs die besagte Farbe sich nur bei Rothglühhitze im Wasserstoff bildet, und dafs, seinen Versuchen zufolge, diese Farbe bei einer weniger hohen Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre wieder verschwindet. Dieſs rührt, nach Hrn. Beetz, davon her, dafs das Eisenoxyd, welches in hoher Temperatur auf Kosten einiger noch im Wasserstoffgas enthaltenen Spuren von Wasser gebildet worden ist, durch dasselbe Gas bei niederer Temperatur zersetzt wird.

Diese Erklärung scheint mir nicht zulässig, weil der Wasserstoff das Eisenoxyd nicht allein bei dunkler, sondern auch bei heller Rothgluth reducirt; und wenn man sie auch als richtig ansähe, bliebe noch zu erklären, warum bei unseren Versuch der Eisendraht, den Hr. Ryke und ich *im Wasserstoffstrom erkalten lieſsen*, ehe wir ihn der Luft aussetzten, sich nicht mit seiner ursprünglichen Metallfarbe und in seinem gewöhnlichen *activen* Zustand darbot.

Um zu beweisen, dafs die matte oder bläuliche Farbe, welche der Eisendraht bei Rothglühhitze annimmt, von einer Oxydation herrühre, macht Hr. Beetz uns bemerklich, dafs dieses Metall in siedendem Oel oder Quecksilber, wo der Sauerstoff der Luft keinen Zutritt haben kann, immer seinen Glanz und seine ursprüngliche Farbe behält. Allein diese Erscheinung scheint mir leicht begreiflich, weil in den erwähnten Flüssigkeiten die Temperatur lange nicht Rothglühhitze erreicht, welche allein, nach mir, das Metall in seinem molecularen oder physischen Zustand so verändern kann, dafs es die in Rede stehende matte oder bläuliche Farbe annimmt. Ueberdieſs, könnte nicht der Contact mit einem anderen Metall die Wirkung der Wärme auf das Eisen

Digitized by Google

verhindern? Wenn auch, nach mir, die bläuliche Farbe des bis zur Rothgluth erhitzten Eisens nicht immer das Resultat einer Oxydation ist, so halte ich sie doch nicht für nothwendig, das Eisen in den Passivitätszustand zu versetzen; denn das Eisen, begabt mit der matten oder bläulichen Farbe, die es in der Hitze erlangt, verliert sie in Salpetersäure, und behält dennoch seinen passiven Zustand. Häufig gelingt es, sie ihm durch ein *schwaches* und gar nicht langes Abreiben mit Sandpapier zu nehmen, ohne dafs es dadurch seinen Passivitätszustand gegen Salpetersäure von 38° ganz verloren hat.

VII. *Volta'sche Zersetzung von Wasserdampf.*

Im Laufe einiger Versuche über den Volta'schen Lichtbogen beobachtete Hr. Grove eine beträchtliche und rasche Gasentwicklung, als er diesen Bogen zwischen Zinkspitzen in einer durch Wasser gesperrten Glocke voll Stickgas entstehen liefs. Das entwickelte Gas war Wasserstoff, und fuhr noch fort sich zu entwickeln, lange nachdem die kleine Wassermenge, mit welcher die Zinkspitzen bei Hinführung durch das Wasser benäfst worden, verdunstet war. Wenn Quecksilber statt des Wassers zum Absperren gebraucht ward, stellte sich die Erscheinung nicht ein. Der Wasserstoff scheint also durch Zersetzung des Wasserdampfs gebildet worden zu seyn. (*Archiv. de l'electr. T. III p.* 169.)

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Volta'sche Polarisation des Eisens; von W. Beetz.*

Das Eisen ist durch den anomalen Zustand, welcher mit dem Namen der Passivität belegt ist, gegen andere Metalle besonders merkwürdig geworden. Es scheint aber, als sey diese Passivität nicht die einzige Anomalie, die das Eisen in Beziehung auf sein Volta'sches Verhalten zeigt; vielmehr treten alle Erscheinungen bei diesem Metalle weit complicirter auf, als bei den meisten anderen. Auf einige hierher gehörige Beobachtungen wurde ich durch eine frühere Versuchsreihe geleitet [1]), durch welche ich das Wesen des Anlaufs, mit dem sich das Eisen beim Erhitzen bedeckt, zu bestimmen suchte. Die Ansicht, welche ich a. a. O. als Resultat meiner Versuche aufstellen zu dürfen glaubte, war: dafs der Anlauf immer in einer Oxydation bestehe, da weder ein in einer Flüssigkeit, noch in einer ganz reinen Wasserstoffatmosphäre erhitzter Eisendraht eine Farbenveränderung auf seiner Oberfläche zeigt [2]).

1) Diese Annale, Bd. 62 S. 234.

2) Diese Ansicht glaubt jedoch Hr. Martens nach den von ihm und Hrn. Ryke angestellten Versuchen nicht theilen zu dürfen, vielmehr ist er der Meinung, dafs die Farbenveränderung lediglich eine Wirkung des Erhitzens sey. Ich glaubte dieser Hypothese durch Nichts einfacher begegnet zu seyn, als durch das angeführte Factum, dafs eben in ganz reinem Wasserstoff auch bei Glühhitze kein Anlauf stattfindet, und glaubte ferner nachgewiesen zu haben, dafs bei einem lange anhaltenden lebhaften Gasstrome ein Eindringen von Sauerstoff durch das Nachgiefsen der Schwefelsäure in den Gasentbindungsapparat, so wie durch viele andere Umstände, leicht möglich, ja sogar unvermeidlich sey. Endlich war in der angeführten Abhandlung deutlich ausgesprochen, dafs ein Eisendraht selbst in *glühendem Zink* nicht anläuft, so dafs der Einwand des Hrn. Martens, dafs der Draht in einem geschmolzenen Metall „weit entfernt sey, die Roth-

Digitized by Google

Da ein Anlauf in irgend einer dünnen Schicht, welche die Eisenoberfläche bedeckt, seinen Grund hat, ohne Rücksicht auf die chemische Beschaffenheit dieser Schicht, und ich anfangs eben so wie Hr. Martens einen Anlauf auf einem in Wasserstoff erhitzten Eisendraht eintreten sah, so glaubte ich dieselben einer Wasserstoffcondensation an der Oberfläche zuschreiben zu müssen. Wäre dieſs wirklich der Fall gewesen, so hätten die in der Luft und in einer Wasserstoffatmosphäre angelaufenen Drähte sich Volta'isch verschieden verhalten müssen. Jener nämlich muſste negativ seyn gegen einen polirten Eisendraht, dieser positiv, wenn wenigstens bei diesen Oberflächenveränderungen dieselben Gesetze befolgt würden, wie bei der Volta'schen Polarisation. Aber das Verhalten eines angelaufenen Eisendrahts gegen einen polirten, mit dem er zur hydroelektrischen Kette combinirt wurde, war complicirter als zu erwarten stand. Ein in einer ganz reinen Wasserstoffatmosphäre erhitzter und folglich nicht angelaufener Eisendraht verhielt sich gegen einen polirten Draht positiv; ein Draht, der die geringste Spur eines Anlaufes zeigte, negativ. War im letztgenannten Falle die als Leiter angewandte Flüssigkeit eine neutrale Salzlösung oder eine kaustische Lauge, so schwächte sich der Strom langsam und die Nadel des Galvanometers kehrte auf Null zurück. War die Leitungsflüssigkeit aber eine verdünnte Säure, so hörte der angelaufene Draht schnell auf negativ zu seyn, und der Strom ging rasch in die entgegengesetzte Richtung

gluht zu erreichen" (S. 413), schon dort seine Erledigung gefunden hat. Dafs übrigens „die Berührung eines fremden Metalles die Wirkung der Hitze aufheben" und deshalb an schmelzendem Metall kein Anlauf eintreten solle, ist doch sehr unwahrscheinlich. Sollten indeſs diese Thatsachen dem Hrn. Martens noch nicht überzeugend scheinen, so werden vielleicht die nachfolgenden Bemerkungen etwas beitragen, die Verschiedenheiten zwischen einem angelaufenen und einem ohne Anlauf erhitzten Eisendraht zu zeigen.

Digitized by Google

ung über, um so schneller, je schwächer die das Eisen bedeckende Oxydhaut war. Auf den ersten Blick scheint es, als sey diese Erscheinung einer Polarisation zuzuschreiben, die in Folge des zwischen beiden Drähten stattfindenden Stromes eingetreten sey, oder dafs der chemische Angriff, den beide Drähte gewifs in verschiedenem Grade erleiden, schnell eine verschiedene Gascondensation hervorbrächte. Indefs abgesehen davon, dafs gerade der polirte Draht, an dem die reichlichere oder sogar die alleinige Wasserstoffentwicklung stattfindet, so lange der angelaufene Draht noch seine Oxydhaut hat, der positivere werden müfste, kann man sich durch einen bestimmten Unterschied der primären und secundären Ströme überzeugen, dafs man es hier mit einem der ersten Art zu thun hat. Wird nämlich die Leitungsflüssigkeit einer secundären Kette erwärmt, so nimmt die Stromstärke ab, was sich daraus erklären läfst, dafs die Flüssigkeit bei der erhöhten Temperatur nicht mehr im Stande ist, die frühere Gasmenge an der Oberfläche der Elektrode zu absorbiren, so dafs die Gase allmälig entweichen. Erwärmt man dagegen die Leitungsflüssigkeit einer primären Kette, so schwächt man dadurch die *schädlich* wirkende Polarisation, d. h. man verstärkt den Hauptstrom. Auf die Veränderung des Leitungswiderstandes in der Flüssigkeit kann es hierbei nicht ankommen, da diese in beiden Fällen in gleichem Sinne stattfinden mufs. Das Erwärmen mufs natürlich so geschehen, dafs Strömungen in der Flüssigkeit möglichst vermieden werden. Die Leitungsflüssigkeit befand sich deshalb bei diesen Versuchen in einem Probirgläschen, das in einem anderen Glase mit Wasser stand. Sollte die Flüssigkeit erwärmt werden, so wurde das äufsere Wasser unter beständigem Umrühren mit Schwefelsäure gemischt, so dafs man wohl die Erwärmung als oben und unten gleichmäfsig eintretend annehmen kann, besonders da die äufsere Flüssigkeit weit höher stand, als die im inneren Glase. Bei

Digitized by Google

dem in Rede stehenden Versuch, bei welchem sich ein angelaufen gewesener Eisendraht gegen einen polirten positiv verhält, tritt durch Erwärmen der verdünnten Säure eine Verstärkung des Stromes ein, folglich ist derselbe nicht einer Gascondensation zuzuschreiben. Hierfür spricht auch schon das lange Anhalten des Stromes, denn zuweilen verändert die Nadel des Galvanometers ihren Stand nur um wenige Grade während sechsunddreifsig Stunden, nach welcher Zeit dann die Eisenoberflächen stark corrodirt erscheinen.

Das Positivwerden des angelaufenen Drahtes ist überhaupt gar nicht davon abhängig, dafs dieser Draht als Erreger einer hydroelektrischen Kette gedient hat. Stellt man nämlich den angelaufenen Draht einige Zeit in eine Säure, oder reibt man die Oxydhaut mit feinem Sandpapier ab, was gar nicht mit zu grofser Zartheit zu geschehen braucht, so ist der Draht, wenn er mit einem polirten zu einer Kette verbunden wird, vom ersten Augenblick an positiv. Man kann ihn an einem trocknen Orte in diesem Zustande lange aufbewahren, ohne dafs er diese Eigenschaft ganz verlöre. Ein in einer reinen Wasserstoffatmosphäre beliebig stark und lange erhitzter Eisendraht zeigt den Zustand der Negativität gegen einen polirten gar nicht, unterscheidet sich also auch hierdurch von einem angelaufenen, während ein in einer lufthaltigen Wasserstoffatmosphäre angelaufener Draht eben sowohl gegen einen blanken Draht negativ ist, als wäre er in der Luft erhitzt worden. Man mufs also annehmen, dafs der Eisendraht durch den Einflufs der Hitze irgend eine Veränderung erleidet, durch die er sich gegen einen polirten Eisendraht positiv verhalten würde, wenn nicht eine ihn bedeckende Oxydhaut die entgegengesetzte Wirkung ausübte. Wird diese durch ein Auflösungsmittel oder durch mechanische Kraft fortgenommen, so bleibt der Eisendraht mit der erlangten Eigenschaft der Positivität zurück, die ihm also nicht nur an

Digitized by Google

der äufsersten Oberfläche anhaftet. War der Draht in einer reinen Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so ist er, wie gesagt, nicht negativ gegen einen polirten Draht geworden, sondern positiv. Das Positivwerden wird hierbei jedoch noch durch ein anderes Agens unterstützt, denn Kupfer und Platin, die die vorher beschriebene Erscheinung nicht zeigen, werden, in Wasserstoff erhitzt, ebenfalls positiv, aber schwächer als Eisen. Dieſs kann also vielleicht in Folge einer Wasserstoffcondensation stattfinden, die dann dieselbe Wirkung hervorbrächte, wie die durch Elektrolyse an den Elektroden entwickelten Gase. Will man einen Eisendraht, der unter einem geschmolzenen Metall erhitzt ist, in Bezug auf sein Volta'sches Verhalten untersuchen, so muſs man ein Metall wählen, das sich gegen Eisen negativ verhält, weil man im entgegengesetzten Falle nicht sicher seyn kann, ob nicht eine eintretende Positivität den adhärirenden Metalltheilchen zuzuschreiben ist. Am besten eignet sich dazu Wismuth, dessen elektromotorische Kraft gegen Eisen nur gering ist, und bei dem deshalb, selbst wenn geringe Spuren zurückbleiben sollten, der wahre Effect am ungestörtesten sichtbar wird. Die in Wismuth erhitzten Eisendrähte behielten ihre Farbe unverändert bei, wenn das Eintauchen in das eben geschmolzene Metall sehr schnell stattfand. Versäumt man diese Vorsicht, so läuft das Eisen schon während des Eintauchens in der über dem Wismuth befindlichen heiſsen Luftschicht an. Mit einem blanken Draht combinirt, zeigte der erhitzte und in Wismuth wieder abgekühlte Draht sich sogleich positiv, wenn nicht, was indeſs selten geschieht, Spuren von Wismuth an ihm zurückblieben. Durch Abreiben mit Sandpapier kann man dieſs gänzlich vermeiden, und erhält dann immer einen ziemlich starken Strom, bei dem der erhitzte Draht positiv ist.

Ganz ähnlich ist das Verhalten eines Eisendrahts, den man in starker Salpetersäure hat passiv werden las-

Digitized by Google

sen. Es ist sehr schwierig mit passiven Eisendrähten zu experimentiren, wenn man dieselben mit activen in *eine* Flüssigkeit tauchen will. Bringt man den passiven Draht unmittelbar aus starker Salpetersäure in die Leitungsflüssigkeit, so bleibt er noch immer von einer sehr salpetersäurehaltigen Flüssigkeit umgeben, was beim anderen Drahte nicht der Fall ist, und so wird die Beurtheilung des entstehenden Stromes ganz unsicher; man müfste also sich einen reinen passiven Draht verschaffen, was mir nie gelungen ist. Schon in meiner oben erwähnten Arbeit ist angegeben worden, dafs in einer reinen Wasserstoffatmosphäre ein Eisendraht nie passiv wird, sondern dafs nur ein angelaufener Draht durch seine Oxydhaut gegen einen plötzlichen Angriff der Salpetersäure geschützt wird. Reibt man diesen Ueberzug gelinde ab, so ist der Draht, nach meinen Versuchen wenigstens, immer activ [1]).

Ist der Draht durch starke Salpetersäure passiv gemacht, so ist es mir ebenfalls niemals gelungen ihn zu reinigen, sey es durch Abspülen mit Wasser oder durch Abwischen und gelindes Reiben, ohne seine Passivität zu zerstören. Am besten gelang es noch durch schnelles Eintauchen des eben aus der Salpetersäure gehobenen Drahtes in starken Aether, in dem er herumbewegt, von da in eine zweite Quantität Aether gebracht, und nach gleicher Behandlung herausgenommen wurde. Der adhärirende Aether verdunstete schnell an der Luft. Dieſs Verfahren gelingt indeſs auch nicht immer, und kann deshalb leicht zu widersprechenden Resultaten führen. Es blieb deshalb nur der Ausweg übrig, als Leitungsflüssigkeit eine Salpetersäure anzuwenden, die stark genug war, um die Passivität eines in dieselbe getauchten

1) Hr. Martens sagt zwar, er verliere seine Passivität durch ein schwaches, kurze Zeit fortgesetztes Abreiben, nicht *ganz*; man kann aber doch einen Draht, der *etwas* activ ist, nicht als passiv betrachten, und mit ihm als mit einem passiven experimentiren.

Digitized by Google

passiven Eisendrahts zu erhalten, nicht aber um einen activen passiv zu machen. Werden die beiden Drähte in diese Flüssigkeit gebracht, so war der passive Draht immer stark negativ, der Strom nahm aber schnell ab, und ging gewöhnlich, aber nur schwach, in den entgegengesetzten über. Auch hier ist die Positivität des passiv gewesenen Drahtes von vorn herein in demselben vorhanden; denn wäscht man ihn, so wie er aus der Salpetersäure genommen wird, rein ab, trocknet ihn mit Fliefspapier und combinirt ihn hydroelektrisch mit einem frisch polirten Draht, wobei als Leitungsflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure angewandt wird, so ist er sogleich stark positiv. Auch dieser Strom wächst durch Erhitzen der Leitungsflüssigkeit.

Eine dritte auffallende Eigenthümlichkeit des Eisens ist sein anomales Verhalten bei der Volta'schen Polarisation. Werden zwei frisch polirte Eisendrähte als Elektroden einer Zink-Platinkette in verdünnte Schwefesäure gebracht, und der Strom nur sehr kurze Zeit (etwa eine Secunde) unterhalten, so sind die Drähte normal polarisirt, d. h. der mit dem Zink verbunden gewesene verhält sich positiv, der andere negativ. Diesen Versuch kann man nur wenige Male wiederholen, denn setzt man die Schliefsung der Kette noch öfter fort, so wird die Polarisation anomal, d. h. der Draht, an dem das Wasserstoffgas entwickelt ist, wird negativ, der andere positiv. Diesen Versuch kann man beliebig oft mit demselben Resultate wiederholen, darf jedoch die *secundäre* Kette nicht zu lange geschlossen lassen, denn sonst ist der eine Draht durch die Wirkung der primären Kette noch, der andere durch die der secundären Kette schon mit einer Oxydhaut bedeckt; man würde dann also nicht Eisenelektroden, sondern Elektroden von oxydirtem Eisen polarisiren, die sich dann wieder normal verhalten. Läfst man aber die *primäre* Kette lange geschlossen, so tritt die bereits bekannte Erscheinung ein, dafs die po-

Digitized by Google

sitive Elektrode passiv wird. Dieſs zeigt sich daran, daſs die positive Elektrode vollkommen blank und so stark negativ wird, daſs dem primären Strom ein anderer in umgekehrter Richtung entgegengesetzt wird, und deshalb die Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode aufhört, wie dieſs schon Hr. Schönbein beobachtet hat. Schlieſst man jetzt die secundäre Kette, so zeigt sich der passiv gewordene Draht negativ; der Strom aber behält diese Richtung nur kurze Zeit, und geht dann plötzlich in den entgegengesetzten über, und zwar um so schneller, je kürzere Zeit der primäre Strom geschlossen blieb. Das Umsetzen der Stromrichtung ist auch hier nicht Folge des secundären Stromes, denn es kommt nur darauf an, die Passivität des Drahtes zu vernichten, um ihn sogleich positiv werden zu sehen. Ist nämlich die positive Elektrode passiv geworden, und man nimmt dann die Leitungsflüssigkeit fort, verbindet die Elektroden mit dem Galvanometer und taucht sie dann wieder ein, so ist die passiv gewesene gleich vom ersten Momente an positiv. Dasselbe tritt ein, wenn man, ehe man die secundäre Kette durch das Galvanometer schlieſst, eine Schlieſsung auf anderem Wege herstellt, weil dann durch die Wirkung der secundären Kette sogleich die Passivität aufhört. Der negative Zustand des Eisens tritt übrigens schon etwas früher ein, als die positive Elektrode blank wird und die Gasentwicklung an der negativen aufhört. Natürlich giebt es auch einen Zustand, in welchem das Galvanometer bei Schlieſsung der secundären Kette gar keinen Strom anzeigt, wenn nämlich die positive Elektrode eben negativ wird. In einer neutralen oder kaustischen Lösung ist von diesem ganzen normalen Verhalten wieder Nichts zu bemerken; wahrscheinlich aus demselben Grunde, wie oben. Ist nämlich die Leitungsflüssigkeit sauer, so wird die sich bildende Oxydhaut gleich in statu nascente aufgelöst, so daſs der positive Zustand der positiven Elektrode hervortreten kann. Bei der neu-

Digitized by Google

tralen oder kaustischen Flüssigkeit aber bleibt die Oxydhaut, und die positive Elektrode wird deshalb negativ, also normal. Auch bei diesem anomalen Verhalten wird der Strom durch Erwärmen der Leitungsflüssigkeit verstärkt.

Fassen wir die Resultate der beschriebenen Versuchsreihen kurz zusammen, so sind es folgende:

1) Ein durch Erhitzen oxydirter Eisendraht wird positiv gegen einen gewöhnlichen, wenn man die Oxydhaut durch Eintauchen in eine Säure oder durch Abreiben mit Sandpapier entfernt.
2) Ein in einem geschmolzenen Metalle oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzter Eisendraht ist positiv gegen einen polirten.
3) Ein in Salpetersäure passiv gemachter Eisendraht wird positiv gegen einen gewöhnlichen, wenn man seine Passivität durch Abreiben oder Abspülen aufhebt.
4) Ein als positive Elektrode gebrauchter Eisendraht, den man nicht bis zum Passivwerden im Strome gelassen hat, oder dessen eingetretene Passivität aufgehoben ist, wird positiv gegen einen gewöhnlichen Eisendraht.

Das Eisen erhält also durch gewisse Behandlungen, wie durch starkes Erhitzen, Anwenden als positive Elektrode, Passivmachen, die Eigenschaft, sich gegen einen polirten Eisendraht, mit dem es zur hydroelektrischen Kette combinirt wird, positiv zu verhalten, wenn man die nebensächlichen Ursachen, die ihn an der Oberfläche negativ machen könnten, wie Oxydation, Passivität etc., entfernt. Alle diese Einflüsse haben das Gemeinsame, dafs sie das Eisen zuerst mit einer negativen Schicht an seiner Oberfläche bekleiden.

Nickel kommt in seinem Volta'schen Verhalten dem Eisen sehr nahe. Durch Anlaufen an der Luft wird es ebenfalls negativ. Combinirt man einen angelaufenen

Digitized by Google

Nickeldraht mit einem polirten, so geht der Strom in einer sauren Flüssigkeit auf Null zurück, und gewöhnlich auch ein wenig nach der entgegengesetzten Richtung. Erwärmt man aber die Leitungsflüssigkeit, so tritt das anomale Verhalten, wie beim Eisen, stark hervor.

Die Polarisation des Nickels ist vollkommen normal, wird aber ebenfalls bei Erwärmung der Leitungsflüssigkeit anomal. Dafs diese Erscheinungen beim Nickel immer nur mit Beihülfe von Wärme eintreten, hat vielleicht in der schwereren Löslichkeit seines Oxyds seinen Grund.

IX. *Verhalten des Kupfers als positiver Pol einer Volta'schen Batterie.*

Schon früher beobachtete Hr. Grove, dafs Kupfer in einem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure, als Anode angewandt, unthätig ist, sich nicht oxydirt und keinen Sauerstoff entwickelt, kurz keinen Strom giebt (Ann. Bd. 49 S. 600). Neulich bemerkte er nun auch, dafs ein ähnlicher Vorgang schon in blofser Schwefelsäure stattfindet, sobald man die Stärke des Stroms durch Hinzufügung von Zellen erhöht, etwa 5 bis 10 Zellen von seiner Construction anwendet. Das Kupfer, welches sich anfangs oxydirte und löste, hört damit auf, und der Strom wird sehr schwach und selbst Null. Vermehrt man nun die Zellen der Batterie noch weiter (etwa auf 12, 16 oder 20), so stellt sich ein sonderbares Phänomen ein. Das Kupfer kommt gleichsam in's Sieden, nimmt das Ansehen eines schönen rothbraunen Pulvers an, und wird, unter intensiver Hitze, rasch gelöst. Auch das so gebildete Pulver löst sich zum Theil, wenn die Säure nicht schon gesättigt ist; nach der Sättigung setzt es sich ab, und man kann es analysiren. Es erwies sich als Kupferoxyd. (*Arch. de l'électr. T. IV p.* 167.)

Digitized by Google

X. *Ueber die Umwandlung des Rohrzuckers in Milchsäure;*
vom Prof. H. von Blücher in Rostock.

1) In der Absicht die Versuche von Pelouze und Gélis über die Buttersäurebildung [1]) zu wiederholen, versetzte ich eine Lösung von 1800 Grm. Rohrzucker in 9500 Grammen Wasser mit mehrere Mal ausgewaschenem Käsestoff und geschlämmter Kreide, und liefs diefs in einem offenen Glashafen befindliche Gemenge, welches fast täglich ein Mal umgerührt wurde, in einem Trockenzimmer, dessen Temperatur beständig 30° bis 34° C. betrug, 4½ Wochen stehen. Nach Verlauf von 2½ Wochen schieden sich zuerst krystallinische krümliche Massen aus, welche nach einigen Tagen schon in dem Maafse zunahmen, dafs sie, durch die aufsteigenden Gasblasen in die Höhe gerissen und zusammengeballt, an der Oberfläche der Flüssigkeit Zoll starke, mit einem Glasstab schwer zu durchstofsende Krusten bildeten. Nach 14 Tagen hatte sich, unter sichtlicher Entwicklung von Gasarten, die ganze Flüssigkeit in einen so dicken krystallinischen Brei umgewandelt, dafs der Glasstab darin stehen blieb. Das während dieser Zeit nur in geringer Menge verdampfte Wasser war meist wieder ersetzt worden. Die ganze Masse hierauf durch feine Leinwand filtrirt und stark ausgepreſst, wiederum in kochendem Wasser gelöst und zum Krystallisiren in die Kälte gestellt, lieferte mit dem aus der eingedampften und zum Krystallisiren hingestellten Lauge erhaltenen Salz 1121 Grm. krystallisirten milchsauren Kalk, welcher aufser seinem Krystallwasser noch beinahe 1½ Proc. Feuchtigkeit enthielt. Diese grofse Masse von milchsaurem Kalk war schon nach der ersten Krystallisation vollkommen weifs,

1) Annalen, Bd. LIX S. 625.

Digitized by Google

und färbte sich nur bei längerem scharfen Trocknen an einigen Stellen ein wenig bräunlich; noch einmal krystallisirt, blieb das Salz weifs und zeigte sich rein.

2) Da sich unter den *sub* 1) gedachten Umständen kein buttersaurer Kalk gebildet hatte, Pelouze und Gélis aber die Bildung desselben bei 25° bis 30° C. beobachteten, so vermuthete ich, dafs die Temperatur des Trockenzimmers zu hoch gewesen war, und unternahm daher mehrere neue Versuche in einer kleinen Trockenstube, deren Temperatur in derjenigen Region, in welcher sich die Zuckerlösungen befanden, des Tages bis auf 30° C. stieg, und des Nachts bis auf 25° C. sank; die Lösungen, welche nicht so rasch dem Temperaturwechsel folgten, besafsen meist eine Temperatur von 27° bis 28° C., erlitten aber dieselbe Umwandlung unter anscheinend ganz gleichen Erscheinungen.

a) 600 Grm. Rohrzucker, 2800 Grm. Wasser und 150 Grm. feuchter Käsestoff (entsprechend 42 Grm. im Wasserbade getrocknetem) lieferten, mit einer hinlänglichen Masse Schlämmkreide versetzt, nach $4\frac{1}{2}$ Wochen 469 Grm. scharf getrockneten, keine mechanische Feuchtigkeit enthaltenden krystallisirten milchsauren Kalk. Die abgelaufene, oder richtiger abgepreifste, Flüssigkeit gab, über Wasserdampf eingedickt, einen Rückstand von 82,1 Grm., in welchem 16,91 Grm. Kalk enthalten waren.

b) 300 Grm. Zucker, 1400 Grm. Wasser u. s. w. gaben unter gleichen Umständen 213 Grm. krystallisirten milchsauren Kalk. Der über Wasserdampf eingedickte Rückstand wog nur 29 Grm., in welchem 6,01 Grm. Kalk gefunden wurden.

Die unvermeidlichen Verluste beim Filtriren, Auspressen und Krystallisiren gröfserer Massen kann man gewifs auf einige Procente anschlagen; es ist daher die Ausbeute noch etwas gröfser, als obige Zahlen sie angeben.

Auf jeden Fall beweisen diese Versuche, dafs 92

Digitized by Google

Proc. der nicht als Gasarten entwichenen Bestandtheile des Zuckers in Milchsäure umgewandelt worden sind, und wahrscheinlich, wenn man die in dem eingedampften Rückstande enthaltenen 6,01 Grm. Kalk an 17,2 Grm. Milchsäure gebunden annimmt, 99 Proc. Auf den metamorphisirten Käsestoff ist bei dieser Rechnung freilich keine Rücksicht genommen worden, indessen beträgt dessen Gewicht nur einige Procent von dem des Zuckers, ganz abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, dafs von seinen Elementen etwas zur Milchsäurebildung verwandt worden sey.

c) 250 Grm. Stärkezucker, welcher durch Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure auf Stärke gebildet worden war, lieferten unter denselben Umständen wie *sub a* und *b* 213 Grm. krystallisirten milchsauren Kalk, und wog der eingedampfte Rückstand 42 Grm. Diese Umwandlung war aber wenigstens 8 Tage früher beendigt, als bei den Versuchen *sub a* und *b*.

d) 600 Grm. Kartoffelstärke auf dieselbe Weise wie die gleiche Menge Rohrzucker (*a*) behandelt, schienen gar keinen milchsauren Kalk zu liefern; die ganze Flüssigkeit hinterliefs eingedampft nur 4,8 Grm. Rückstand, welcher zum Theil aus essigsaurem Kalk bestand.

Da die Versuche *sub a*, *b* und *c* dasselbe Resultat in Bezug auf Milchsäurebildung ergaben, wie der Versuch *sub* 1, so wurden, um milchsaure Salze in gröfserer Menge zu gewinnen,

3) 1400 Grm. Rohrzucker in 6000 Grm. Wasser gelöst, mit 400 Grm. feuchten Käsestoff (worin 94 Grm. trockner) und einer hinreichenden Menge von Schlämmkreide versetzt, und einer Temperatur von 25° bis 30° C. ausgesetzt. In den ersten 14 Tagen blieb die Flüssigkeit bis auf den Bodensatz klar und behielt den süfsen Geschmack, bald darauf begann aber die Ausscheidung von krystallinischem milchsauren Kalk, und unter anscheinend stärkerer Gasentwicklung bildete die ganze Masse

Digitized by Google

nach Verlauf von 4 Wochen einen krystallinischen Brei, wie bei den Versuchen *sub* 1 und 2. Es wurde nach einmaliger Umkrystallisirung 870 Grm. krystallisirter milchsaurer Kalk erhalten, und lieferte die noch etwas eingeengte Mutterlauge 162 Grm. krystallisirten Mannit; letzterer war indessen nicht ganz rein, wie sich auch nicht anders erwarten liefs, da er aus einer milchsauren Kalklösung herauskrystallisirt war, und enthielt 3,6 Procent, wahrscheinlich an Milchsäure gebundenen Kalk. In der vom Mannit abfiltrirten und abgepreſsten Flüssigkeit schieden sich beim Eindampfen über Wasserdampf noch eine Menge kleiner Mannitkrystalle aus; sie liefsen sich aber nicht von der syrupsdicken Flüssigkeit absondern, und wurde daher das Ganze im Wasserbade eingetrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand wog 732 Grm. und enthielt 12¾ Proc. Kalk.

350 Grm. dieses trocknen Rückstandes wurden in 1200 Grm. Wasser gelöst, mit Käsestoff und Schlämmkreide versetzt, in's Trockenzimmer hingestellt; sie verwandelten sich schon nach 7 Tagen in einen dicken krystallinischen Brei, aus welchem durch Umkrystallisiren u. s. w. 210 Grm. krystallisirter milchsaurer Kalk gewonnen wurden. Die im Wasserbade eingedickte Lauge gab einen Rückstand von 26 Grm., in welchem 5,53 Grm. Kalk gefunden wurden. Repartirt man das Product von 210 Grm. auf den ganzen Rückstand von 732 Grm., so würde dieser 439,1 Grm. Salz geliefert haben, mithin obige 1400 Grm. Zucker 1309 Grm. krystallisirten milchsauren Kalk, und, den Verlust approximativ auf 3 Proc. geschätzt, 1348 Grm. Es hatte sich also, ungeachtet der Mannitbildung, noch mehr Milchsäure gebildet, als bei den Versuchen *sub* 1 und 2.

In welchem Zusammenhange die *sub* 3 beobachtete Mannitbildung mit der Milchsäurebildung steht, habe ich noch nicht ermittelt. Dafs der Rohrzucker bei der sogenannten Milchgährung nicht in Milchsäure und Man-

Digitized by Google

mit zerfällt, scheint aus den Versuchen *sub* 1 und 2 unzweideutig hervorzugehen; vielleicht verwandelt sich aber der Rohrzucker zuerst in Mannit und dieser in Milchsäure, was nach dem Zersetzungsproduct des Rückstandes von 350 Grm. nicht unwahrscheinlich ist. Um diese Frage wo möglich zur Entscheidung zu bringen, setzte ich einen Theil des gewonnenen Mannits mit Käsestoff u. s. w. in's Trockenzimmer, aber nach 8 Tagen war noch keine Bildung von milchsaurem Kalk zu beobachten; es soll aber dieser Versuch, wie nothwendig, noch längere Zeit fortgesetzt werden. Auch konnte ich in einer Lösung von Rohrzucker, welche mit Käsestoff u. s. w. der Wärme ausgesetzt wurde, nach Verlauf von 8 Tagen beim vorsichtigen Eindampfen kein Anzeichen von Mannitbildung wahrnehmen. Offenbar wird es in Bezug hierauf nöthig seyn, eine in sogenannter Milchgährung begriffene Zuckerlösung zu verschiedenen Zeiten zu prüfen, und habe ich auch diese Versuche bereits eingeleitet.

Schliefslich bemerke ich, dafs auf die angegebene Weise grofse Massen von milchsaurem Kalk leicht und wohlfeil erhalten werden können, und die von Boutron und Frémy angegebene Methode der Darstellung aus Milchzucker u. s. w., welche bis dahin überall als die vorzüglichste gilt, bei weitem umständlicher und kostspieliger ist, auch, wie mich vergleichende Versuche gelehrt haben, selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren, kein so weifses Kalksalz liefert.

Durch Zersetzung aequivalenter Mengen von Chlorzink und Eisenchlorür mit milchsaurem Kalk und Auswaschen der kleinen Krystalle auf einem unten mit baumwolle verstopften Glastrichter nach der bekannten Methode von Gay-Lussac habe ich mit Leichtigkeit grofse Mengen von milchsaurem Zinkoxyd und Eisenoxydul dargestellt. Eine Lösung des letzteren Salzes wirkt reducirend auf die salpetersaure Silberlösung, es scheidet

Digitized by Google

sich metallisches Silber aus, und das Oxydul verwandelt sich in Oxyduloxyd.

Milchsaurer Strontian krystallisirt in Körnern und Gruppen von concentrisch strahligem Gefüge, und zeigt im Aeufsern grofse Aehnlichkeit mit milchsaurem Kalk; schiefst aber sowohl aus der wäfsrigen als weingeistigen Lösung erst nach mehreren Tagen sehr allmälig an. Schmilzt im Wasserbade unter Ausgabe von Krystallwasser. 1,194 Grm. des längere Zeit bei 27° C. getrockneten Salzes gaben, bis zum Weifsbrennen geglüht, 0,521 Grm. kohlensauren Strontian, wonach die Zusammensetzung des Salzes, das Atomgewicht der Milchsäure zu 1012,4 angenommen, genau der Formel $\dot{L}+SrO+4\,Aq$ entspricht.

XI. *Verhalten geschmolzener Drähte im Strome einer Batterie.*

Hr. Grove hatte sich die Frage gestellt, was aus einem in der Volta'schen Batterie geschmolzenen Metalldraht werde, wenn man ihn nach der Schmelzung noch darin erhalte. Um sie zu beantworten, machte er in unglasirtes Porcellan eine Furche, legte einen Platindraht in dieselbe und brachte ihn durch eine kräftige Batterie zum Schmelzen.

So wie er geschmolzen war, zeigte er sich etwas dicker, und rifs darauf mit einem trocknen Geräusch auseinander. Ein Stück desselben abermals zum Schmelzen gebracht, zeigte das nämliche Schauspiel und so fort, bis zuletzt die Stücke zu dick geworden waren, um sich noch in Flufs bringen zu lassen.

Auch ein Bleidraht zeigte dieselbe Verkürzung, Verdickung und Zerreifsung, doch ohne Geräusch, aber mit Bildung einer Haut und kleiner Facetten auf der Oberfläche. (*Arch. de l'électr. T. IV p.* 168.)

Digitized by Google

XII. *Ueber die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen, und über die Zusammensetzung der daraus hervorgehenden Producte; vom Dr. Koene.*

Professor an der Universität zu Brüssel.

(Schluſs von S. 283.)

Untersuchungen über die Producte der Einwirkung des Eisens.

Wenn Eisen auf eine Lösung von schwefliger Säure einwirkt, so zeigen sich Erscheinungen ähnlich denen, die man bei Einwirkung des Zinks auf dieselbe Säure bemerkt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, bräunt sich anfangs, nimmt darauf eine grüngelbe Farbe an, und wird zuletzt smaragdgrün. Ein grofser Ueberschufs von schwefliger Säure bedingt darin nach einigen Wochen einen Niederschlag von Schwefel. Ein Ueberschufs von Metall veranlafst einen Absatz von Sulfit. Beim Sieden in einer Retorte entwickelt die Lösung eine reichliche Menge schwefliger Säure unter gleichzeitiger Ablagerung von Sulfit im Zustande eines krystallinischen grauweifsen Pulvers. Während des Erkaltens der Lösung absorbirt das weifse Pulver Sauerstoff, färbt sich mehr oder weniger dunkel, und verwandelt sich anfangs in schwefligsaures Eisenoxyd und zuletzt in basisch schwefelsaures Eisenoxyd (*sulfate ocreux*). Digerirt man sie zusammen mit einer Lösung von schwefliger Säure, so löst sich sowohl der ochrige Absatz als das unveränderte Sulfit, und die gelbe Farbe verschwindet.

Durch gegenseitige Einwirkung des Eisens und der Säure bildet sich stets auf der Oberfläche des ersteren ein Sulfur, welches vollständig verschwindet in dem Maafse als es sich bildet. Die beständige Bildung die-

Digitized by Google

ses Sulfurs, die geringe Löslichkeit des schwefligsauren Eisenoxyduls in Wasser, welches keinen grofsen Ueberschufs von schwefliger Säure enthält, erfordert für die Bestimmung der elektropositiven Elemente der Reaction, dafs man dieselben Vorsichtsmaafsregeln treffe, die ich angab, als ich die Analyse der Producte von der Reaction des Zinks auseinandersetzte. Und da die Eisenoxydulsalze sich weniger gut als die Zinksalze trocknen lassen, sie auch sehr gierig nach Sauerstoff sind, so ist es unumgänglich, dafs man eine gute Luftpumpe zur Verfügung habe, damit man sich ein reines und recht trocknes Salzgemenge verschaffen könne.

Zwei Analysen eines solchen Gemenges gaben folgende Resultate:

	I.	II.
Eisenoxyd	0,161	0,242
Schwefelsauren Baryt	0,574	0,861
Schwefel	0,026	0,028.

Diese Zahlen führen zu dem Verhältnifs:

	I.	II.	Mittel.	Chem. Verhältn.	
Eisen	52,86	53,18	53,02	0,156	100
Schwefel	47,14	46,82	46,98	0,233	149

entsprechend:

$$FeS + FeS^2.$$

Das Salzgemenge, welches aus der gegenseitigen Wirkung von Eisen und schwefliger Säure entspringt, kann also ausgedrückt werden durch:

$$\dot{Fe}\ddot{S} + \dot{Fe}\ddot{S}'.$$

Untersuchungen über die einzelnen Producte der Einwirkung des Zinks und des Eisens.

Oxysulfo-schwefelsaures Zinkoxyd.

Um dieses Salz zu bereiten, fülle man eine Flasche mit einer bei 0° gesättigten Auflösung von schwefliger Säure

Digitized by Google

Säure, bringe Zinkstreifen hinein und verschliefse sie hermetisch. Nach einigen Tagen dampfe man die Flüssigkeit mit Hülfe des Absorptionsvermögens einer grofsen Fläche concentrirter Schwefelsäure im Vacuo ab. Man erschöpfe den Salzrückstand mit 90procentigen Alkohol, gieſse die alkoholische Lösung ab, fälle sie mit wäfsrigem Aether, und scheide mittelst eines Hahntrichters die am Boden befindliche ölige Substanz ab. Man erwärme diese Substanz auf 40° C., bis sie keinen Geruch mehr verbreitet, und trockne sie zuletzt im Vacuo.

Die Abdampfung der ersteren Lösung bezweckt die Entfernung des Wassers und vor allem der freien schwefligen Säure, vermöge welcher das schwefligsaure Zinkoxyd sich in Alkohol löst. Durch den Zusatz von wäfsrigem Aether zu der alkoholischen Lösung bedingt man die Fällung des oxy-sulfo-schwefelsauren Zinkoxyds, welches, als begierig nach Wasser, sich mit diesem am Boden des Gefäfses in Gestalt einer opalisirenden Flüssigkeit ansammelt. Diese Flüssigkeit wird nach und nach milchig, in Folge der Bildung von etwas Schwefelzink, dessen Menge fortwährend zunimmt, wenn man nicht den Aether durch gelinde Wärme vertreibt.

Das oxy-sulfo-schwefelsaure Zinkoxyd erscheint in Gestalt einer gummigen Substanz von schwach gelber Farbe. Es ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, sehr löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Der Luft ausgesetzt, zerflieſst es anfangs, oxydirt sich darauf, setzt Schwefel ab und verwandelt sich in Sulfat. Eine wäfsrige Lösung dieses Salzes verändert sich nur erst bei einer Temperatur über 100° C.; wenn aber das Salz trocken ist, so geschieht die Zersetzung schon bei einer Temperatur unterhalb jener, dabei Schwefel und Sulfit bildend.

Läfst man eine alkoholische Lösung von oxy-sulfo-schwefelsaurem Zinkoxyd stehen, so setzt sie Schwefelzink ab. Die ätherische Lösung bedingt zugleich die Bildung

Digitized by Google

von Schwefel. Eine wäfsrige Lösung dieses Salzes setzt sogar Schwefelzink ab, wenn man sie einige Wochen mit Zink in Berührung läfst. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, nach Fordos und Gélis, bei Abwesenheit von Zink, wenn man die wäfsrige Lösung im Vacuo abdampft [1]). Nach denselben Chemikern bildet das Salz bei seiner Zersetzung die beiden Verbindungen ZnS und $(ZnO+S^3O^5)=\dot{Zn}+\ddot{S}'\ddot{S}$). Wenn der Vorgang wirklich ein solcher ist, so ist die Zersetzung derjenigen vergleichbar, welche das Jod bei Einwirkung auf das oxysulfo-schwefelsaure Natrum bedingt. Denn:

$$2\dot{Zn}\ddot{S}'=[(Zn+O)+(\ddot{S}+S)]+\dot{Z}\ddot{S}'$$
$$=(Zn+S)+[(\ddot{S}+O)+\dot{Zn}+\ddot{S}')].$$

Der Schwefel aufserhalb des zusammengesetzten Radicals der Säure $(\ddot{S}+S)$ ersetzt den Sauerstoff des Oxyds $(Zn+O)$, und daraus entspringen die beiden Verbindungen $(Zn+S)$ und $(\ddot{S}+O)$. Diese letztere befindet sich unter den günstigsten Umständen zu ihrer Verbindung mit der Säure des Salzes $(\dot{Zn}+\ddot{S}')$ und bildet daher $(\dot{Zn}+\ddot{S}'\ddot{S})$.

Anlangend die Ursache der Bildung der Verbindungen, die aus der Zersetzung des oxy-sulfo-schwefelsauren Zinks unter Einfluſs von Aether, Alkohol oder Zink entspringen, so kann sie auf diejenige bezogen werden, die bald die Erzeugung des Salzes $\dot{Zn}\ddot{S}'$, bald die der Verbindung $(\dot{Zn}+\ddot{S}'\ddot{S})$ bedingt; denn der Einfluſs des Contacts dieses fremden Körpers kann nicht besser begriffen werden, als daſs man annimmt, es bilden sich galvanische Ströme unter dem gleichzeitigen Einfluſs dieser Körper und der Oxy-sulfo-schwefelsäure, deren Eigenschaften in dem Zinksalz vorwalten.

Das oxy-sulfo-schwefelsaure Zinkoxyd, so wie es

1) *Compt. rend.* 15. *Mai* 1843.

Digitized by Google

Aether aus seiner alkoholischen Lösung fällt, gab bei der Analyse:

	I.	II.	Mittel.	Chem. Verhältn.	
Zink	50,30	49,45	49,875	0,123	1
Schwefel	49,70	50,55	50,145	0,249	2

was zur Formel $\dot{Zn}\ddot{S}'$ führt.

Schwefligsaures Zinkoxyd.

Dieses Salz setzt sich ab entweder wenn man die saure Lösung der Producte der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure in einer Retorte siedet, bis ein Drittel der Flüssigkeit überdestillirt ist, oder wenn man das Metall einige Tage lang mit einer gesättigten wäfsrigen Lösung von schwefliger Säure in Berührung läfst, oder wenn das aus der Reaction des Zinks herrührende Salzgemenge mit Alkohol erschöpft, oder endlich wenn man eine Auflösung von Zinkoxyd in schwefliger Säure, sey es freiwillig abdampfen oder in einer Retorte einsieden läfst.

Zu bemerken ist, dafs man beim ersten Verfahren mit der Operation einhalten mufs, ehe ein Drittel der Flüssigkeit überdestillirt ist, denn gegen diesen Zeitpunkt hin steigt die Flüssigkeit vermöge ihrer Concentrirung auf eine solche Temperatur, dafs das oxy-sulfo-schwefelsaure Zinkoxyd Schwefel ablagert und sich in schwefligsaures Zinkoxyd verwandelt, welches sich seinerseits in einer etwas höheren Temperatur zersetzt.

Das schwefligsaure Zinkoxyd, welches sich aus einer sauren und siedenden Lösung absetzt, erscheint in Gestalt eines schweren krystallinischen Pulvers von reinem Weifs. Das dagegen, welches sich bei freiwilliger Verdampfung aus der sauren Lösung abscheidet, stellt durchscheinende Lamellen dar. Auf welche Weise es auch gebildet seyn möge, so ist diefs Salz doch wenig löslich in Wasser, sehr löslich aber in einer wäfsrigen Lösung von schwefliger Säure; vermöge der Säure löst

Digitized by Google

es sich auch in Alkohol. Das oxy-sulfo-schwefelsaure Zink löst davon, wenn man die Producte der Reaction des Zinks im Vacuo bis zur Syrupsdicke eindampft, eine solche Menge, dafs auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol die Flüssigkeit gesteht.

An trockner Luft verändert sich das Salz nicht merklich, allein an feuchter geht es langsam in Sulfat über. In einer Glasröhre erhitzt, zersetzt es sich oberhalb 200° C., entwickelt schweflige Säure, schwillt auf und hinterläfst endlich Zinkoxyd.

Von den beiden Analysen, deren Resultate folgen, war die erste angestellt mit einem Salze, das sich zu Anfange des Siedens einer sauren Lösung abgesetzt hatte; die zweite mit einem Salz, das durch freiwillige Abdampfung einer Lösung von Zinkoxyd in schwefliger Säure gebildet worden war.

	I.	II.	Mittel.	Chem. Verhältn.	
Zinkoxyd	45,45	45,00	45,225	0,089	1
Schweflige Säure	36,20	36,06	36,130	0,090	1
Wasser	18,35	18,94	18,645	0,165	2

Das Wasser war durch den Unterschied bestimmt worden. Um diese Bestimmungsweise zu controliren, glühte man in einer Kugelröhre 0,546 trocknes Sulfit, wobei 0,245 reines Oxyd zurückblieben. Berechnet man, wie viel schweflige Säure dieses Oxyd verlangt, und zieht die Summe beider Verbindungen von der angewandten Menge der Substanz ab, so erhält man für das Wasser einen Rückstand von 0,097, oder für die Zusammensetzung im Hundert:

		Chem. Verhältn.	
Zinkoxyd	44,88	0,089	1
Schweflige Säure	35,71	0,089	1
Wasser	19,41	0,172	2

Das schwefligsaure Zinkoxyd, so wie es sich aus ei-

Digitized by Google

ner kalten oder siedenden sauren Lösung absetzt, bekommt also die Formel:

$$\dot{Zn}\ddot{S}+2\dot{H}.$$

Die grofse Löslichkeit des schwefligsauren Zinkoxyds in schwefliger Säure könnte glauben lassen, es gäbe ein Salz mit mehr als einem Aequivalent Säure. Um darüber keinen Zweifel zu hinterlassen, analysirte ich feuchtes Sulfit, welches sich durch freiwillige Abdampfung aus einer sauren Lösung gebildet hatte. Nach Ausdrückung zwischen Josephpapier fand sich dieses Salz zusammengesetzt aus:

		Chem. Verhältn.	
Zinkoxyd	0,890	0,00176	1
Schwefliger Säure	0,705	0,00175	1.

Daraus folgt, dafs es im starren Zustande nur ein schwefligsaures Zinkoxyd giebt:

Oxy-sulfo-schwefelsaures Eisenoxydul.

Dampft man die Lösung, welche die Producte der gegenseitigen Einwirkung von Eisen und schwefliger Säure enthält, im Vacuo ab, und behandelt das Salzgemenge mit 90procentigem Alkohol, so oxydirt sich das oxy-sulfo-schwefelsaure Eisenoxydul bei seiner Lösung augenblicklich auf Kosten des Sauerstoffs der umgebenden Luft und desjenigen, der im Alkohol gelöst ist. Läfst man die alkoholische Lösung zwei Tage lang über einige Eisendrähte stehen, so bildet sich ein ochriger Niederschlag und die Lösung nimmt eine schwache grünlichgelbe Farbe an. Beim Abdampfen der Flüssigkeit im Vacuo über concentrirter Schwefelsäure setzt sich gegen das Ende der Operation das oxy-sulfo-schwefelsaure Eisenoxydul in Gestalt einer krystallinischen Masse ab.

Diefs Salz hat eine grünlichblaue Farbe. Es ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol. Weder die wäfsrige, noch die alkoholische Lösung verändert sich;

Digitized by Google

bringt man aber in die letztere Lösung Eisendrähte, so lagert sich mit der Zeit Schwefeleisen (*sulfure ferreux*) ab. Man wird sich erinnern, dafs das oxy-sulfo-schwefelsaure Zinkoxyd, in Alkohol gelöst, Schwefelzink bei Abwesenheit von Zink absetzt, und dafs bei Gegenwart dieses Metalls die wäfsrige Lösung dieses Salzes dieselbe binäre Verbindung absetzt. Das Eisenoxydul-Salz scheint demnach unter diesen Umständen stabiler zu seyn als das Zinksalz. Wenn man es indefs dem Einfluſs von schwefliger Säure aussetzt, lagert es im Laufe von drei bis vier Wochen eine reichliche Menge von Schwefel ab, was mit dem Zinksalz nicht der Fall ist.

An der Luft zieht das oxy-sulfo-schwefelsaure Eisenoxydul anfangs eine grofse Menge Wasser an, darauf oxydirt es sich, trocknet ein und verwandelt sich zuletzt in eine amorphe ochrige Masse. Zufolge einer Analyse enthält diefs Salz:

		Chem. Verhältn.	
Eisen	0,63	0,00185	1
Schwefel	0,74	0,00367	2.

Das Krystallwasser desselben zu bestimmen, ist ausnehmend schwierig, weil die Lösung dieses Salzes vor der Krystallisation sich mit einer Salzkruste überzieht, und weil das Salz beim Krystallisiren Risse bekommt, in denen es Wasser mechanisch aufnimmt, während es an der Oberfläche Wasser verliert und ausbleicht. Die Resultate der folgenden Analysen können daher nur als Annäherung zum wahren Wassergehalt betrachtet werden.

0,669 Substanz gaben: 0,201 Eisenoxyd, 0,982 schwefelsauren Baryt und 0,035 Schwefel. Bestimmt man das Wasser durch den Unterschied, so ergiebt sich daraus:

		Chem. Verhältn.	
Eisenoxydul	0,180	0,000410	1
Oxy-sulfo-Schwefelsäure	0,252	0,000418	1
Wasser	0,237	0,002107	5

Digitized by Google

entsprechend:

$$\dot{Fe}\ddot{S}+5\dot{H} \ldots {}^{1})$$

Schwefligsaures Eisenoxydul.

Gleich dem schwefligsauren Zinkoxyd setzt sich dieses Salz ab, wenn man die saure Lösung von den Producten der gegenseitigen Einwirkung von Eisen und schwefliger Säure in einer Retorte einsiedet, oder diese Lösung einige Wochen mit Eisenplatten stehen läfst, oder endlich diese Lösung im Vacuo zur halben Syrupsdicke abdampft.

In diesen drei Fällen zeigt sich das schwefligsaure Eisenoxydul in Gestalt eines krystallinischen, weifsen, etwas in's Graue fallenden Pulver. Es hat eine solche Verwandtschaft zum Sauerstoff, dafs man das Sieden der sauren Flüssigkeit, in der es gelöst ist, nur auf zwei bis drei Secunden zu unterbrechen braucht, damit der in die Retorte eintretende Sauerstoff die mit ihr benäfsten Wände derselben gelb färbe. Das siedende Wasser, mit welchem man das Salz zur Befreiung von dem anhaftenden Oxy-sulfo-sulfat waschen mufs, kann selbst nicht die Oxydation verhindern, wenngleich man es vor der Waschung gegen den Zutritt der Luft geschützt hat. Während man das Sulfit unter die Glocke der Luftpumpe bringt, absorbirt es schon merkliche Sauerstoffmengen; und wenn man nach der Farbe zu urtheilen ein reines Salz zu haben glaubt, beobachtet man stets, dafs es im Vergleich zu dem, welches sich eben aus einer siedenden Lösung absetzt, eine gelbe Farbe hat.

Das zweckmäfsigste Verfahren, das schwefligsaure Eisenoxydul möglichst rein darzustellen, scheint mir folgendes zu seyn. Man läfst die saure Lösung der Producte der Reaction von Eisen und schwefliger Säure in einer Retorte einsieden, bis die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, taucht darauf den Hals der Retorte in sie-

1) Die Formel dieses Salzes, so wie sie sich in der Uebersicht dieser Arbeit aufgestellt findet, enthält einen Druckfehler.

Digitized by Google

dendes Wasser und nimmt das Feuer fort. Im Moment, da das Sieden aufhört, tritt das Wasser in die Retorte und setzt es in Schutz gegen die Wirkung des Sauerstoffs der Luft. Sobald die Flüssigkeit erkaltet ist, gießt man sie ab und wäscht das Sulfit mehrmals mit ausgekochtem Wasser, welches man in einer Atmosphäre von Kohlensäure erkalten gelassen. Hierauf bringt man das feuchte Salz unter die Glocke einer Luftpumpe und trocknet es neben einer Schale voll concentrirter Schwefelsäure.

Je niedriger die Temperatur ist, bei der man arbeitet, desto besser bewahrt das Sulfit seine weiße Farbe. Allein welche Sorgfalt man auch treffen möge, so enthält es doch immer Eisenoxyd.

Das Salz ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich dagegen in beiden bei Gegenwart von schwefliger Säure. Es röthet feuchtes Lackmuspapier. An der Luft erhitzt, giebt es anfangs Wasser aus, zerfällt darauf zu einem unfühlbaren Pulver, von dem ein Theil durch das schwefligsaure Gas fortgerissen wird, welches sich bei einer Temperatur von nahe 250° C. entwickelt. Nach der Zersetzung bleibt Eisenoxyd, gemengt mit einer veränderlichen Quantität Eisenoxydul. Die Eigenschaft dieses Salzes, durch Wirkung der Wärme in schweflige Säure und Eisenoxydul zu zerfallen, könnte zur Bereitung dieses Oxyduls benutzt werden, wenn es gelänge das schwefligsaure Eisenoxydul frei von Eisenoxyd darzustellen. Zu dem Ende könnte man sich eines Gasometers voll Stickstoff bedienen, und denselben verbinden mit einem besonderen Apparat, in welchen man die verschiedenen Operationen ausführte.

Zweien Analysen zufolge besteht das schwefligsaure Eisenoxydul aus:

	I.	II.	Mittel.	Chem. Verhältn.		
Eisenoxydul	38,73	38,34	38,535	0,087	1	2
Schweflige Säure	35,69	35,20	35,445	0,088	1	2
Wasser	25,58	26,46	26,020	0,231	2,6	5

Digitized by Google

Da dieses Salz sehr gierig nach Sauerstoff ist und sich das Wasser nicht besser als durch den Unterschied bestimmen läfst, so schreibe ich den Ueberschufs an Wasser bei der zweiten Analyse der Gegenwart einer gröfseren, vom Salze etwa absorbirten Sauerstoffmenge zu.

Betrachtungen über die Natur der gelben Substanz, zu welcher das schwefligsaure Eisenoxydul durch seine Berührung mit der Luft Anlafs giebt.

Man sah so eben einerseits, dafs das schwefligsaure Zinkoxyd sich an trockner Luft nicht merklich verändert, und andererseits, dafs das schwefligsaure Eisenoxydul begieriger nach Sauerstoff ist als das schwefelsaure Eisenoxydul. Wäre das Zinkoxyd eine stärkere Base, würde das schwefligsaure Zinkoxyd nothwendig dieselbe Neigung, an der Luft in Sulfat überzugehen, besitzen, als die alkalischen Sulfite. Umgekehrt, wäre die Schwefelsäure eine weniger kräftige Säure, so würde das schwefelsaure Eisenoxydul sich eben so sehr an der Luft zu oxydiren streben, als das Sulfit derselben Basis; denn die Oxydirbarkeit einer Basis steht im umgekehrten Verhältnifs der Stärke der Säure, mit der sie verbunden ist.

Das Zinkoxyd bedingt nicht so schnell die Oxydation der schwefligen Säure, als es eine kräftigere Basis thut, weil die Verwandtschaft dieses Oxyds zur Schwefelsäure weniger stark ist als die eines Alkalis zu derselben Säure.

In dem schwefligsauren Eisenoxydul oxydirt sich die Basis leichter als in dem schwefelsauren Eisenoxydul, weil in dem ersteren Salz die Eigenschaften des Oxyds weniger latent geworden sind als in dem zweiten.

Weil aber das Zinkoxyd, als schwache Basis, die Oxydation der schwefligen Säure nur langsam bedingt, das schwefligsaure Eisenoxydul sich leicht an der Luft oxydirt, und das Zinkoxyd, so wie das Eisenoxydul, fast eine gleiche Stärke besitzen, so folgt, dafs die Oxydation der Basis des schwefligsaurem Eisenoxyduls nicht

Digitized by Google

nothwendig die der Säure nach sich zieht, da das Eisenoxyd eine noch schwächere Basis ist als das Eisenoxydul.

Diefs sind die Betrachtungen, die mich darauf brachten, das Daseyn eines schwefligsauren Eisenoxyds zu vermuthen, und die Oxydation des schwefligsauren Eisenoxyduls als eine Umwandlung dieses in jenes anzusehen. Die Erfahrung hat diese Voraussicht vollkommen bestätigt, und sogar das Daseyn zweier Sulfite von Eisenoxyd (*sesquioxyde de fer*) nachgewiesen, nämlich ein drittel- und ein halb-schwefligsaures.

Drittel-schwefligsaures Eisenoxyd.

Rührt man Eisenoxydhydrat in Wasser und leitet schwefligsaures Gas hinein, so lange die Flüssigkeit es absorbirt, so löst sich ein Theil des Oxyds und ertheilt dem Wasser eine rothe Farbe, die bis zum anderen Tage verschwindet, um einer grünlichgelben Platz zu machen.

Das zurückbleibende Oxyd hat eine lebhaft rothe Farbe, röthet das Lackmus stark, selbst nachdem man die freie Säure durch Waschen mit Wasser fortgenommen hat. Es entwickelt, unter Einfluss von Schwefelsäure, einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure, bläut das Kalium-Eisencyanür, giebt aber mit dem Kalium-Eisencyanid keine merkliche Färbung, und mit Chlorbarium keinen in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag.

Diese Substanz ist keine bestimmte Verbindung, wovon man sich durch die Resultate der folgenden Analyse überzeugen kann:

		Chem. Verhältn.
Eisenoxyd	89,18	34
Schweflige Säure	10,82	10.

Nach Erschöpfung der Substanz durch ein dreistündiges Waschen mit Wasser fand sie sich zusammengesetzt aus:

Eisenoxyd	92,62
Schwefliger Säure	7,38.

Digitized by Google

Ein weiteres achtstündiges Waschen entzog ihr noch mehr Säure, denn nun gab die Analyse:

Eisenoxyd	97,00
Schweflige Säure	3,00.

Die Waschwässer zeigten eine immer weniger dunkelbraune Farbe, herrührend vom Daseyn eines halbschwefligsauren Eisenoxyds, das in Wasser wenig löslich ist, aber darin zersetzt wird in ein noch weniger lösliches drittel-schwefligsaures Eisenoxyd und schweflige Säure. Durch den Einfluſs der freigewordenen Säure wird eine gewisse Menge des halb-schwefligsauren Eisenoxyduls ohne Zersetzung gelöst.

$$2\ddot{F}e^2\ddot{S}^3 = 2\dot{F}e\ddot{S} + (\ddot{F}e^2\ddot{S}^3 + \ddot{S}).$$

(sehr wenig löslich) (löslicher)

Nach und nach entfärbt sich die Flüssigkeit, schwefelsaures und schwefligsaures Eisenoxydul bildend.

$$(\ddot{F}e^2\ddot{S}^3 + \ddot{S}) = 2(\dot{F}e\ddot{S} + \dot{F}e\ddot{S}).$$

Vermöge dieser Eigenschaft geschieht es, daſs sich die braune Flüssigkeit, welche das Eisen im ersten Augenblick seiner Berührung mit der schwefligen Säure bildet, nach einigen Minuten entfärbt.

Wenn man, ehe die Entfärbung geschehen ist, das Waschwasser erhitzt, so entwickeln sich Dämpfe, welche das Lackmuspapier röthen. Zugleich verschwindet die braune Farbe, und es bilden sich schwefelsaures und schwefligsaures Eisenoxydul, nebst wenig löslichem drittel-schwefligsaurem Eisenoxydul.

$$2(\ddot{F}e^2\ddot{S}^3 + \ddot{S}) = 2(\dot{F}e\ddot{S} + \dot{F}e\ddot{S} + \dot{F}e\ddot{S} + \ddot{S}).$$

Fügt man schweflige Säure zu der gefärbten Flüssigkeit und erhitzt, so entfärbt sie sich, ohne Niederschlag zu bilden; allein wenn sie eine groſse Menge Salz gelöst enthält und man rasch erhitzt, fällt drittel-schwefligsaures Eisenoxyd nieder, wie viel schweflige Säure sie auch enthalten mag. — Bei der Fällung des schwefligsauren und des oxy-sulfo-schwefelsauren Eisenoxyduls

Digitized by Google

mufs man diese Eigenschaften berücksichtigen, um diese Salze zu entfärben, wenn sie zufällig an der Luft überoxydirt sind.

Um das drittel-schwefligsaure Eisenoxyd zu bereiten, gieſst man Eisenoxydhydrat, angerührt mit Wasser, in ein Probeglas, stellt dieses in ein Kältegemisch und leitet schweflige Säure hinein, bis sie nichts mehr aufnimmt. Man filtrirt die Flüssigkeit in ein Glas, welches so viel 90- bis 95procentigen Alkohol enthält, als man Wasser angewandt hat. Bei Vermischung mit dem Alkohol läfst die saure Flüssigkeit das halb-schwefligsaure Eisenoxyd in Gestalt schön gelber Flocken fallen. Sobald das Durchtröpfeln der Flüssigkeit anfängt sich zu verlangsamen, stellt man den Trichter auf ein anderes Gefäfs mit Alkohol von gleicher Dichtigkeit, und filtrirt sogleich die erste alkoholische Flüssigkeit. Man wäscht den auf dem Filter gebliebenen Niederschlag mit kaltem Wasser, drückt ihn zwischen Fliefspapier aus, und trocknet ihn in einem Strom kalter und trockner Luft.

Bei dieser Operation fällt der Alkohol einen Theil des halb-schwefligsauren Eisenoxyds, mit dem das Wasser vermöge eines grofsen Ueberschusses von schwefliger Säure gesättigt war. Das Wasser entzieht diesem Niederschlag ein Drittel der Säure, und hinterläfst drittelschwefligsaures Eisenoxyd stabiler und weniger löslich.

Oft geschieht es, dafs man keinen Niederschlag erhält, oder nur Spuren davon. Diefs rührt her von der Temperatur, von der Dauer der Operation oder von dem Concentrationsgrad der sauren Flüssigkeit. — Arbeitet man im Sommer und unterläfst das Abkühlen der Gefäfse, in welchen sich die Lösung befindet, oder wendet man ein schlecht filtrirendes Papier an, so verwandelt sich ein Theil des halb-schwefligsauren Eisenoxyds, auf die vorhin angezeigte Weise, in Eisenoxydulsalz, und die Lösung verliert die Eigenschaft, mit Alkohol einen Niederschlag zu geben, weil der Unterschied der

Digitized by Google

Löslichkeit des halb-schwefligsauren Eisenoxyds in beiden Lösemitteln nicht sehr grofs ist. Aus demselben Grunde erhält man keinen Niederschlag mit Alkohol, wenn man nicht einen Ueberschufs von Eisenoxydhydrat in das Wasser eingerührt hat.

Diefs Hydrat mufs frisch bereitet oder wenigstens im feuchten Zustande aufbewahrt worden seyn. Bediente man sich eines trocknen Hydrats, so bekäme man keine so hinreichend gesättigte Lösung, dafs sie auf Zusatz von Alkohol einen Niederschlag gäbe.

Die alkoholische Flüssigkeit, von der man den Niederschlag abfiltrirt, trübt sich nicht auf Zusatz einer neuen Quantität Alkohols, obgleich sie noch eine grofse Menge von Sulfit gelöst enthält. Im Gegentheil der schon in der alkoholischen Flüssigkeit gebildete Niederschlag löst sich allmälig wieder in dem Maafs als das gelöste Sulfit sich in Eisenoxydulsalz verwandelt. Der Niederschlag seinerseits verwandelt sich bei der Wiederauflösung in Eisenoxydulsalze, und nach einigen Tagen entfärbt sich die Flüssigkeit zuletzt bis zu dem Grade, dafs sie nur noch eine schwach grüne Farbe zeigt.

So lange das drittel-schwefligsaure Eisenoxyd feucht ist, besitzt es eine blafsgelbe Farbe, röthet das Lackmuspapier, schmeckt auf der Zunge sauer und herbe, ist sehr wenig löslich in Wasser und entwickelt, bei schwacher Erwärmung, schweflige Säure. An der Luft verwandelt es sich mit der Zeit in Sulfat. Chlorwasserstoffsäure löst es mit intensiv gelber Farbe. Verdünnt mit Wasser trübt sich diese Lösung nicht durch Chlorbarium; sie bildet auch keinen Niederschlag mit Kalium-Eisencyanid, selbst nicht nach genauer Sättigung mit Kali, aber Kalium-Eisencyanür fällt Berlinerblau. Schwefelsäure löst das Salz unter leichtem Aufbrausen.

Trocken, besitzt das drittel-schwefligsaure Eisenoxyd eine blässere Farbe, ist nicht merklich lösbar in Wasser, hat keinen Geschmack, röthet feuchtes Lackmuspa-

Digitized by Google

pier nur schwach, verändert sich nicht an der Luft, löst sich nicht wohl anders als in Chlorwasserstoffsäure und giebt erst bei einer Temperatur über 200° C. schweflige Säure aus.

0,35 Substanz analysirt, gaben: 0,16 Eisenoxyd und 0,23 schwefelsauren Baryt = 0,0633 schweflige Säure. Den Unterschied für Wasser nehmend, hat man für die Zusammensetzung:

		Chem. Verhältn.	
Eisenoxyd	46,714	0,047	1
Schweflige Säure	18,086	0,045	1
Wasser	35,200	0,312	7

Nach diesem Resultat habe ich in der Uebersicht dieser Arbeit die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel ($\dddot{Fe}\ddot{S} + 7\dot{H}$) ausgedrückt. Erwägt man aber, dafs bei der Oxydation des trocknen Sulfits schwer ein geringer Verlust an schwefliger Säure zu vermeiden ist, und dafs dieser Verlust die Wassermenge vermehrt, so folgt, dafs man, zur genauen Bestimmung dieser letzteren, zu der gefundenen schwefligen Säure die Menge, die an dieser Säure fehlt, um mit 46,714 Eisenoxyd ein drittelschwefligsaures Salz zu bilden, hinzufügen, und die Summe von der angewandten Substanz abziehen mufs. Vollzieht man diese Rechnung, so findet man:

Eisenoxyd	46,714	0,047
Schweflige Säure	19,153	0,047
Wasser	34,133	0,303

d. h. das Verhältnifs für das Wasser schwankt zwischen den Zahlen 6 und 7. Und weil man bei der Analyse eines unorganischen Körpers fast immer einen Verlust an diesem erleidet, so wird man veranlafst, die Zusammensetzung des Salzes auszudrücken durch die Formel:

$$(\dddot{Fe}\ddot{S} + 6\dot{H}).$$

Digitized by Google

Halb-schwefligsaures Eisenoxyd.

Wenn man statt den Niederschlag, welchen Alkohol in der gesättigten wäfsrigen Auflösung von schwefliger Säure und schwefligsaurem Eisenoxyd bewirkt, mit Wasser auszuwaschen, die gefärbte alkoholische Flüssigkeit mit reinem Alkohol verdrängt, so erhält man einen Niederschlag, der, wenn er trocken ist, eine strohgelbe Farbe besitzt. Durch Zerlegung einer gewissen Menge dieser Substanz erhielt man:

Eisenoxyd	69,35
Schweflige Säure	30,65.

Vernachlässigt man das Waschen, so kann man die Substanz beim Trocknen nicht im homogenen Zustand erhalten. Oft wird sie beim Trocknen cohärent, schwarz, und erst nach einer gewissen Zeit zerreiblich. Ein ander Mal zeigt sich diese Veränderung nur an gewissen Stellen der Masse, von wo aus sie allmälig fortschreitet, um nur an den Orten einzuhalten, wo der Zusammenhalt unterbrochen ist. Endlich geschieht es, dafs gewisse Theile zu einer Substanz von gleicher Farbe wie die der zuvor analysirten Masse eintrocknen.

Die Analyse der veränderten Substanz führte zu den Zahlen:

Eisenoxyd	65,30
Schweflige Säure	34,70.

Nach den Resultaten dieser beiden Analysen ist klar, dafs die Waschungen mit Wasser dem Niederschlag gebundene schweflige Säure entziehen, und dafs sich beim Trocknen des nicht gewaschenen Niederschlags eine veränderliche Menge schwefliger Säure entwickelt, aber eine geringere als das Wasser und selbst der Alkohol fortnehmen.

Der Säureverlust, den die Substanz unter diesen Umständen erleidet, und die Gegenwart der freien Säure in der Flüssigkeit, mit welcher der nicht gewaschene

Digitized by Google

Niederschlag getränkt ist, würden die genaue Bestimmung der Zusammensetzung des Sulfits, so wie es sich in der sauren alkoholischen Flüssigkeit bildet, schwierig machen, wenn es nicht die besondere Eigenschaft besäfse, nach und nach an der Luft zu zerfliefsen und darauf einzutrocknen. Diese Erscheinung zeigt sich jedesmal, wenn man den Niederschlag nach dem Ausdrücken zusammenpreſst und darauf an einem Ort ohne Luftzug liegen läſst.

Durch Zerlegung des freiwillig zerflossenen (*fondu*) Sulfits erhielt man 0,165 Eisenoxyd nnd 0,369 schwefelsauren Baryt =0,101 schweflige Säure. Daraus folgt, daſs der nicht gewaschene Niederschlag halb-schwefligsaures Eisenoxyd ist. Denn

		Chem. Verhältn.		
Eisenoxyd	62,31	0,063	1,00	2
Schweflige Säure	37,69	0,094	1,49	3

geben die Formel:

$$\ddot{F}e^2\ddot{S}^3.$$

Da man dieſs Sulfit nicht künstlich trocknen kann, und da es nur sehr langsam gestarrt, so könnte man das Wasser nicht anders durch den Unterschied bestimmen, als daſs man die groſse Menge Sauerstoff, welche dieſs Salz während der langen Zwischenzeit absorbirt, in Rechnung zöge. Da diese Bestimmungsweise nur zu wenig genauen Resultaten führen würde, so suchte man das Wasser direct zu bestimmen an einer geringen Menge der Substanz, die man in eine Atmosphäre von Kohlensäure gelegt hatte; allein ein Zufall unterbrach unglücklicherweise den Gang der Operation.

Die Eigenschaften des feuchten halb-schwefligsauren Eisenoxyds ähneln denen des drittel-schwefligsauren; allein sie sind hervortretender. Es unterscheidet sich überdieſs von dem letzteren Salze dadurch, daſs es in Wasser in schweflige Säure und in drittel-schwefligsaures Eisen-

Digitized by Google

senoxyd zerfällt. Der Alkohol bedingt nicht so gut die Zersetzung als das Wasser. Ein Strom trockner Luft nimmt die Säure nur an der Oberfläche fort, und dennoch kann man den Säureverlust in diesem Falle nur den sich bildenden Wasser- und Alkoholdämpfen zuschreiben.

Unter dem Einfluſs von Aether und einer geringen Wärme bräunt und ballt sich das feuchte halb-schwefligsaure Eisenoxyd. Drückt man es in einem Mörser zusammen oder streicht es auf einer Glasplatte aus, so zergeht es zu einer dicken, durchscheinenden, schön rubinrothen Flüssigkeit, einige Zeit hernach nimmt die Flüssigkeit Consistenz an, trocknet aber nur langsam ein und, wenn sie trocken ist, zeigt sie sich in Gestalt durchscheinender Schuppchen von derselben Farbe.

Erwägt man die Umstände, unter welchen diese Metamorphose vor sich geht, und berücksichtigt man die Eigenschaft der freiwillig zerflossenen Substanz, von selber auszutrocknen, so könnte man die Erscheinung einer Wasserentwicklung zuschreiben, und sie auf dasjenige beziehen, was man bei Erhitzung eines Salzes mit vielem Krystallwasser beobachtet. Allein die Eigenschaft dieses Salzes, sich in Wasser zu zersetzen und ein unschmelzbares, sehr wenig lösliches Sulfit zu bilden, die Unschmelzbarkeit des Salzes selbst und die geringe Verwandtschaft desselben im trocknen Zustande zum Wasser, der Einfluſs endlich des Aethers auf das Sulfit, sind Thatsachen, welche erlauben, die Metamorphose des Salzes als eine besondere Eigenschaft zu betrachten.

Das metamorphosirte halb-schwefligsaure Eisenoxyd röthet nur schwach das Lackmuspapier. Wasser scheint nur geringe Wirkung darauf zu haben. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es nur langsam. Erhitzt, zersetzt es sich nur in einer ziemlich hohen Temperatur. Eine Lösung dieses Salzes in verdünnter Chlorwasserstoffsäure giebt mit Chlorbarium einen weiſsen Niederschlag, theilweis

Digitized by Google

löslich in Wasser, das mit derselben Säure angesäuert ist. Subtrahirt man das Gewicht dieses unlöslichen Niederschlags von dem, welchen eine gleiche Menge des Salzes nach vollständiger Oxydation seiner Säure giebt, so gelangt man zu dem Verhältnifs:

Schweflige Säure	31,68
Schwefelsäure	68,32.

Da das Kalium-Eisen-Cyanür keinen Niederschlag giebt in der neutralisirten chlorwasserstoffsauren Lösung, so folgt, dafs die Schwefelsäure sich während der Metamorphose auf Kosten des Sauerstoffs der Luft bildet. Die theilweise Umwandlung der schwefligen Säure durch Wirkung des Sauerstoffs erlaubt sogar anzunehmen, dafs dieses Gas keineswegs der Ursache fremd ist, die das freiwillige Zergehen des halb-schwefligsauren Eisenoxyds bewirkt.

Wie dem auch sey, so scheint es doch gewifs, dafs die Säure des feuchten halb- und drittel-schwefligsauren Eisenoxyds sich nur auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirt, und dafs die Entfärbung dieser Salze nur geschieht durch die desoxydirende Wirkung der freien schwefligen Säure auf das in ihnen enthaltene Oxyd. Diese Eigenschaften erklären sich leicht, wenn man erwägt, dafs diese Verbindung überdiefs im gebundenen Zustand stabiler als im freien ist. Diese Stabilität ist sogar bei den Eisenoxyd-Sulfiten so grofs, dafs sie die überwiegende Verwandtschaft der Schwefelsäure, gegen die der schwefligen Säure, zum Eisenoxyd und besonders zu dem aus der Umwandlung entspringenden Eisenoxydul vernichtet. Wenn dem nicht so wäre, würden die beiden Sulfite sich im trocknen Zustande bei Zutritt der Luft nicht allein nicht halten, sondern sogar nicht existiren. Bringt man aber diese Salze in Berührung mit einem Körper, welcher sich aufserhalb des Einflusses befindet, der die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, oder die des Eisenoxyds in Eisenoxydul

Digitized by Google

verhindert, alsdann widersetzt sich nichts, dafs die Verwandtschaften in Thätigkeit treten, dafs der Sauerstoff, wenn man das feuchte Salz seiner Wirkung aussetzt, ein dem Sulfit entsprechendes Sulfat bilde, oder dafs die freie schweflige Säure dem Eisenoxyd ein Drittel des Sauerstoffs raube, welchen es enthält zur Bildung von

$$(\ddot{Fe}^2\ddot{S}^3 + \ddot{S}) = 2(\dot{Fe}\ddot{S} + \dot{Fe}\ddot{S}).$$

Es ist vermöge dieser Eigenschaft, dafs das halbschwefligsaure Eisenoxyd, obwohl die Bildung von drittelschwefligsauren Eisenoxyd veranlassend, mit Wasser eine braune und saure Auflösung giebt, die sich im Laufe einiger Stunden entfärbt. Vermöge der nämlichen Eigenschaft entzieht auch die schweflige Säure dem Oxyde eines löslichen Eisenoxydsalzes ein Drittel seines Sauerstoffgehalts.

Es giebt indefs eine Thatsache, die im Widerspruch zu stehen scheint mit der Erklärung, die wir eben, von der Stabilität ausgehend, gegeben haben. Wenn man die Oxydule des Eisens und Kupfers vergleicht, so bemerkt man, dafs das erstere sich mit der Salpetersäure zu verbinden vermag, während das letztere sich auf Kosten des Sauerstoffs dieser Säure oxydirt. Hienach müfste das Eisenoxyd leichter reducirbar seyn als das Kupferoxyd, wenigstens auf nassem Wege; denn man kann die Reducirbarkeit eines Körpers mit der eines anderen nicht vergleichen, wenn, vom trocknen Wege ausgehend, der eine bis zu einem gewissen Grade indifferent wird, wie das Eisenoxyd. Nichts destoweniger verwandelt sich das Kupferoxyd unter Einflufs der schwefligen Säure in Kupferoxydul. Diese Erscheinung ist um so merkwürdiger, als das Kupferoxyd eine kräftigere Basis ist als das Eisenoxyd, und es folglich mit den Säuren stabilere Verbindungen geben mufs als das letztere Oxyd, wenigstens wenn man die Stabilität einer Verbindung dem Verwandtschaftsgrade seiner Bestandtheile zuschreiben kann, abge-

Digitized by Google

sehen von den Modificationen, die etwa an diesem Agens eintreten können.

Bemerken wir indefs, dafs man mittelst der Affinität des Kupferoxyds selbst die Reaction anders erklären kann. Man kann die Reduction, die dieses Oxyd erleidet, als eine natürliche Folge der grofsen Verwandtschaft zwischen ihm und der Schwefelsäure betrachten; denn aus der Einwirkung der schwefligen Säure auf das Kupferoxyd entspringt schwefligsaures Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd (Berzelius). Allein darauf kann man einwenden, dafs einerseits die Basis des schwefelsauren Kupferoxyds sich durch die schweflige Säure auf das Minimum der Oxydation reducirt findet, und dafs andererseits das schwefligsaure Kupferoxydul seine Säure in siedendem Wasser abgiebt; diefs scheint zu beweisen, dafs in Bezug auf die schweflige Säure das Kupferoxydul eine weniger kräftigere Basis als das Eisenoxydul ist.

Das Daseyn des halb- und drittel-schwefligsauren Eisenoxyduls, nebst der Stabilität dieser Salze im trocknen Zustande, sind also Thatsachen, die unsere ganze Aufmerksamkeit verdienen, um so mehr, als von Lavoisier an [1]) bis auf unsere Tage die Chemiker das Daseyn dieser Salze bis zu dem Grade in Zweifel gezogen haben, dafs sie nicht einmal einen Versuch zu deren Darstellung machten.

Drittel-schwefligsaures Eisenoxyd-Kali.

Dieses Salz fällt nieder, wann man eine sehr verdünnte Auflösung von reinem Kali zu der alkoholischen Lösung schüttet, von der man das halb-schwefligsaure Eisenoxyd abfiltrirt hat. Man fügt die Kalilösung in kleinen Portionen hinzu und rührt darauf jedesmal die Flüssigkeit um. Es bildet sich anfangs ein gelber Niederschlag, der beim Umrühren verschwindet. Bald her-

1) *Traité élément. de chimie*, 3me *edit. T. I p.* 245.

Digitized by Google

nach wird aber der Niederschlag bleibend und nimmt eine schmutziggelbe Farbe an. Man beendet die Operation, wenn die Flüssigkeit nur noch einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure verbreitet. Nach einigen Stunden der Ruhe gießt man ab, filtrirt, wäscht den Niederschlag mehrmals mit siedendem Wasser und trocknet ihn in einem Strom von trockner Luft, nachdem man ihn zwischen Fließpapier ausgepreßt hat.

Bei dieser Operation bedingt das Kali, indem es einen Theil der schwefligen Säure sättigt, die Fällung einer gewissen Menge eines Doppel-Sulfits, in welchem das halb-schwefelsaure Eisenoxyd vorwaltet. Dieser Niederschlag löst sich wieder in freier schwefliger Säure. Eine neue Quantität Kali zeigt dieselbe Erscheinung, bis so weit, daß während dieses zweiten Intervalls der Niederschlag eine weniger intensive Farbe besitzt und sich weniger schnell wieder löst. Sobald der Niederschlag bleibend wird, ist die Farbe desselben gleichförmig. Fügt man zu viel Kali hinzu, so bemächtigt sich dasselbe der Säure des drittel-schwefligsauren Eisenoxyduls und scheidet Oxyd ab. Fügt man nicht genug hinzu, so enthält das drittel-schwefligsaure Eisenoxyd-Kali eine zu große Menge vom drittel-schwefligsauren Eisenoxyd. Läßt man endlich das Doppelsalz einige Zeit mit der Flüssigkeit, in der es sich gebildet, in Berührung, so kann es vom drittel-schwefelsauren Eisenoxyd eine veränderliche Menge enthalten.

Das drittel-schwefligsaure Eisenoxyd-Kali unterscheidet sich vom drittel-schwefligsauren Eisenoxyd eigentlich nur durch seinen Gehalt an Kali und seine Farbe. So lange es feucht ist, ist es schmutzig gelb, sobald es aber trocken ist, nimmt es eine intensiv gelbe Farbe an.

0,895 Substanz analysirt, gaben: 1,332 schwefelsauren Baryt =0,366 schweflige Säure; 0,34 Eisenoxyd und 0,34 schwefelsaures Kali =0,184 Kali. Hienach gelangt man zu den Zahlen:

Digitized by Google

		Chem. Verhältn.	
Kali	20,67	0,035	1
Eisenoxyd	38,20	0,039	1
Schweflige Säure	41,13	0,103	3.

Obwohl dieses Resultat beweist, dafs die Substanz einen Ueberschufs von drittel-schwefligsaurem Eisenoxyd enthielt, erlaubt es doch die Zusammensetzung des Doppelsalzes auszudrücken durch die rohe Formel:

$$\dot{K}\dddot{F}e\ddot{S}^3.$$

Um zur rationellen Formel zu gelangen, kann man verschiedentlich conjecturiren. Nimmt man an, das Salz sey eine Verbindung zweier Doppelsalze:

$$2\dot{K}\dddot{F}e\ddot{S}^3 = \{(\dot{K}\ddot{S} + \dddot{F}\ddot{S}) + (\dot{K}\ddot{S} + \dddot{F}e\ddot{S}^3)\}$$

so setzt man in demselben ein Sulfit voraus, dessen Existenz wenig wahrscheinlich ist, rücksichtlich der Analogie, die zwischen den Verwandtschaften der schwefligen Säure und der Kohlensäure einerseits, und der des Eisenoxyds und der Thonerde andererseits vorhanden ist [1]). Selbst die Bereitungsart dieses Sulfits und die Verwandtschaft des Salzes $\dot{K}\ddot{S}$ zur schwefligen Säure widersetzen sich der Annahme dieser Hypothese.

Man kann es auch folgendermafsen zusammengesetzt betrachten:

$$2\dot{K}\dddot{F}e\ddot{S}^3 = (\dot{K}^2\ddot{S}^3 + \dddot{F}e^2\ddot{S}^3).$$

Allein in diesem Fall würde man das Daseyn eines alkalischen Sulfits annehmen, welches man bis jetzt im isolirten Zustand nicht kennt. Diese Verbindung, wenn sie existirte, könnte sich übrigens mit einem Drittel der Säure verbinden, die das halb-schwefligsaure Eisenoxyd abgiebt, selbst bei seiner Berührung mit Wasser.

1) Nach Hrn. Gougginsperg von Vevay hat die schwefligsaure Thonerde, welche sich aus einer sauren Lösung absetzt, zur Formel:

$$\ddot{A}l\ddot{S} + 4\dot{H}.$$

(Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. XLV S. 41.)

Digitized by Google

Mithin mufs das doppel-Sulfit zusammengesetzt seyn nach der Formel:

$$\dot{K}\dddot{F}e\ddot{S}^3 = (\dot{K}\ddot{S}^2 + \dddot{F}e\ddot{S}),$$

die eine Vereinigung zweier Verbindungen bezeichnet, welche, wie die einfachen Salze der beiden vorherigen Hypothesen, eine entgegengesetzte Tendenz haben, von denen aber die eine keinen Einfluſs auf die Säure der anderen ausüben kann.

XIII. *Aufzählung der Hauptfolgerungen, zu welchen die Entdeckung des schwefelsauren Stickstoffoxyds Anlaſs gegeben, nebst einer experimentellen Beweisführung vom Nichtdaseyn dieses Salzes; vom Dr. Koene;*

Professor der Chemie in Brüssel.

Als Hr. H. Rose Stickstoffoxyd über wasserfreie Schwefelsäure leitete, erhielt er eine weiſse feste Verbindung, die an der Luft nicht rauchte, und sich erst in ziemlich hoher Temperatur verflüchtigte.

Obwohl diese neue Verbindung mit Alkohol salpetersaures Aethyloxyd bildete, betrachtete der deutsche Chemiker sie doch als bestehend aus Schwefelsäure und Stickstoffoxyd, und gab ihr die Formel $(\ddot{N} + 2\ddot{S})$ . . [1]).

Die Entdeckung dieser Verbindung veranlaſste bald verschiedene theoretische Betrachtungen, und erlaubte sich über die Natur, Constitution und Reaction mehrer Verbindungen auszusprechen.

Die Untersalpetersäure (*l'acide hypoazotique*) statt, wie bisher angenommen worden, die Zusammensetzung

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLVII S. 605.

Digitized by Google

($\ddot{N}+\ddot{N}$) zu haben, war dagegen nach der Formel ($\ddot{N}+2\ddot{N}$) constituirt [1]).

Das Product der ersten Phase der Einwirkung des Phosphors auf die Salpetersäure war eine Verbindung analog jener [2]).

Das krystallinische Product, welches Herr Kuhlmann erhielt, als er ein Atomgewicht wasserfreier Schwefelsäure mit einem Atomgewicht Salpetersäure destillirte, hatte dieselbe Zusammensetzung wie das schwefelsaure Stickstoffoxyd [3]).

Dasselbe Sulfat bildete sich durch Wirkung siedender Schwefelsäure auf kleine Mengen von Salpetersäure [4]).

Dieselbe Verbindung entstand auch bei Eindampfung englischer Schwefelsäure [5]).

Durch Wirkung von trocknem oder feuchtem Stickstoffoxyd auf gewöhnliche Schwefelsäure erhielt Herr Adolph Rose dieselbe Verbindung [6])

Auf die Existenz dieses Salzes hat Hr. Pelouze eine Darstellungsweise desselben gegründet [7]).

Nach Hrn. Reinsch bilden Phosporsäure und Arsensäure mit dem Stickstoffoxyd Verbindungen analog dem schwefelsauren Stickstoffoxyd [8]).

Allein die aus dem Daseyn dieser Sulfate hergeleiteten Folgerungen würden hiebei nicht stehen bleiben. Es würde andere, noch wichtigere geben, wenn die Beobachtungen der HH. H. und A. Rose richtig wären.

1) Poggend. Ann. Bd. 47 S. 605. Berzelius, Jahresb. 1843, S. 29.
2) Berzelius, Jahresbericht, 1841, S. 32.
3) Ebendaselbst, 1843, S. 31.
4) Poggendorff's Annalen, Bd. 50 S. 161.
5) Ebendaselbst.
6) Ebendaselbst.
7) *Ann. de chim. Ser. III T. II p.* 49.
8) Journal f. pract. Chemie, Bd. XXVIII S. 391.

Digitized by Google

In der That, wenn das Stickstoffoxyd fähig wäre, sich mit der Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. zu verbinden, so würde es offenbar gegen Säuren die Rolle einer Basis spielen, und die Nitro-Sulfate des Hrn. Pelouze könnten alsdann anders betrachtet werden, als es dieser Chemiker thut. Nun aber gab es, ehe ich die Natur der Oxysulfo-Schwefelsäure kennen lehrte, unter den vielen Verbindungen der schwefligen Säure nur eine, welche annehmen liefs, die schweflige Säure spiele eben sowohl die Rolle eines Radicals als die eines zusammengesetzten Körpers, und diese Verbindung war die Nitro-Schwefelsäure. Alle übrigen, welche die schweflige Säure mit einfachen oder zusammengesetzten Radicalen eingeht, konnten als binäre Körper mit einfachem Radical oder als Gruppen binärer Körper mit einfachem Radical betrachtet werden. Dasselbe gilt von einer grofsen Anzahl analoger Verbindungen, namentlich von folgenden:

$$\overset{\cdot\cdot\prime\prime}{S} = 2SO$$

$$(\overset{\cdot\cdot\prime}{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}) = S^3O^5$$

$$3(\overset{\cdot\cdot\grave{}}{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}) = (\overset{\grave{}\grave{}\grave{}}{S} + 5\overset{\prime\cdot\cdot\cdot}{S})\ \ldots\ ^{1})$$

$$3\overset{\cdot\cdot\grave{}}{Cr} = (\overset{\grave{}\grave{}\grave{}}{Cr} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr})$$

$$(\dot{K} + \overset{\cdot\cdot\grave{}}{Cr}\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr}) = (\grave{K} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr}).$$

Gegenwärtig, da wir die Natur der schwefligen Säure besser kennen und die Constitution der Sauerstoffsäuren des Schwefels kein Räthsel mehr ist [2]), läfst sich leicht beweisen, dafs das in der unorganischen Chemie rücksichtlich der sauerstoffhaltigen Verbindungen aufgestellte Princip in einer grofsen Zahl von Fällen mangelhaft ist; und wenn Hr. H. Rose nicht die Existenz des

1) Das Symbol ` bezeichnet ein Aequivalent Chlor.

2) S. meine Betrachtungen über die Constitution der Producte, die aus der gegenseitigen Einwirkung von schwefliger Säure und Eisen oder Zink entspringen. (Annalen, dies. Band, S. 245 und 431.)

Digitized by Google

schwefelsauren Stickstoffoxyds angegeben hätte, würde hinsichtlich der Functionen dieses Oxyds kein Zweifel existiren.

Gestehen wir indefs, dafs unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche man die Rolle einfacher Körper spielen läfst, sich welche befinden, deren Natur noch nicht hinreichend studirt worden ist, um sie als Radicale zu betrachten. Dahin gehört z. B. die Untersalpetersäure, welche die französischen Chemiker eine wichtige Rolle bei organischen Verbindungen spielen lassen. Auch habe ich, um die Natur dieser Säure besser kennen zu lernen, mir vorgesetzt, die Wirkung derselben auf die Chlorwasserstoffsäure zu studiren, deren Element ($E-$) eine analoge Rolle zu spielen scheint, wie die Untersalpetersäure gegen Verbindungen mit zusammengesetztem Radical. Allein da diese Untersuchungen die Kenntnifs der Eigenschaften des schwefelsauren Stickstoffoxyds erfordern, und diese Eigenschaften noch nicht recht ermittelt sind, so habe ich zuvörderst versucht, diese Verbindung mittelst wasserfreier Schwefelsäure und darauf mittelst einfach gewässerter Schwefelsäure zu bereiten. *Ich traf die Sorgfalt, vor der Operation die Luft des Apparats mittelst eines Stroms von Kohlensäure auszutreiben.* Dieser Apparat war so eingerichtet, dafs das Stickstoffoxyd *gewaschen* und getrocknet werden konnte, ehe es mit der Schwefelsäure in Berührung kam. Nach der Operation trieb ich das gasige Stickstoffoxyd aus, durch Herstellung des Gasstroms, der zuvor die Luft ersetzt hatte. Bei Untersuchung des Productes der Reaction habe ich an demselben keine anderen Eigenschaften gefunden als die, welche einer mit einigen Spuren salpetriger Säure verunreinigten Schwefelsäure zukommen.

Schliefsen wir aus diesen Thatsachen:

1) Dafs die HH. H. und A. Rose, indem sie das Stickstoffoxyd nicht wuschen und auch nicht bei Ausschlufs der Luft arbeiteten, nur analoge Krystalle entstehen sahen, wie sie in den Bleikammern sich bilden.

Digitized by Google

2) Dafs es auch diese Verbindung ist, durch deren Erhitzung mit schwefelsaurem Ammoniak Hr. Pelouze sich Stickstoff verschafft hat.

3) Dafs es analoge Verbindungen sind, die Herr Reinsch dargestellt hat.

4) Dafs in den Oxynitrosulfaten das Stickstoffoxyd die Rolle eines einfachen Körpers spielt.

In Betreff der Wirkung, welche siedende Schwefelsäure auf Stickstoffoxyd ausübt, werde ich in einer Abhandlung über die Natur des Königswassers und die der Untersalpetersäure nächstens zeigen, dafs das aus dieser Reaction entspringende Product eine Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure ist.

XIV. *Yttro-Titanit, eine neue Mineralspecies; von Th. Scheerer in Christiania.*

Ungefähr $1\frac{1}{7}$ Meile nordöstlich von Arendal, auf der Südspitze der Bu-Insel (Buöe), dicht bei den Buöe-Gruben, befindet sich ein Steinbruch [1]) in welchem Feldspath für die Kopenhagener Porcellanfabrik gebrochen wird. Der Feldspath kommt in einer sehr bedeutenden, theils aderartigen, theils stockförmigen granitischen Ausscheidung im Gneuse vor, welche sich an vielen Stellen mit vollkommen scharfen Gränzen von letzterem abgesondert zeigt. In der Nähe des Contactes beider Felsmassen hat sich der Feldspath der Lagerstätte vorzugsweise in grofsen krystallinischen Parthien und Krystallen ausgeschieden, während sich der Quarz besonders gegen die Mitte hin concentrirt hat. Dicht an der Gneusgränze, in dem daran ausgeschiedenen Feldspathe, fand

1) V. Leonhard und Bronn's neues Jahrbuch, Jahrgang, 1843, Heft 6, S. 660.

Digitized by Google

ich ein beinahe faustgrofses, rundliches Stück eines Minerals eingewachsen, welches mir einer näheren Untersuchung werth zu seyn schien. Durch die Steinbruchsarbeiten war, allem Anscheine nach, etwa die eine Hälfte desselben abgesprengt worden, konnte aber nirgends im Steinbruche aufgefunden werden. Die nähere Charakteristik dieses Minerals ist Folgende:

Aeufsere Gestalt, Formlos.

Innere Gestalt. Nur ein einziger Blätterdurchgang tritt deutlich und scharf hervor; von zwei andern dürften nur schwache Andeutungen vorkommen.

Bruch. Kleinmuschlig in's Unebene.

Farbe. Braunschwarz. Das gepulverte Mineral sieht licht gräulichbraun aus.

Durchsichtigkeit. Selbst in dickeren Splittern ist das Mineral mit braunrother Farbe durchscheinend.

Glanz. Auf der deutlichsten Spaltungsfläche Glasglanz, auf Bruchflächen mit einer Beimischung von Harzglanz.

Härte. Zwischen Quarz und Feldspath. (Die Härte des Sphens, mit welchem das in Rede stehende Mineral einige Aehnlichkeit hat, ist zwischen der des Feldspaths und der des Apatits.)

Specifisches Gewicht. 3,69. (Sphen = 3,4 — 3,6.)

Verhalten zur Wärme. Das Mineral ist nicht pyrognomisch. Gröfsere Stücke ändern ihr Ansehn durch Glühen nur wenig. Splitter des geglühten Minerals sind aber mit schmutzig grünlichgelber Farbe durchscheinend, und das Pulver desselben besitzt eine lichte Thonfarbe.

Verhalten vor dem Löthrohre. Verhält sich im Ganzen zu Flüssen wie Sphen, zeigt aber einen nicht unbedeutenden Eisengehalt.

Verhalten zu Säuren. Das fein gepulverte Mineral wird durch Salzsäure vollkommen aufgeschlossen. Brauner Sphen von Arendal wird diefs nicht.

Chemische Constitution. Durch Behandlung mit Salz-

Digitized by Google

säure wird eine beträchtliche Menge Kieselerde und Titansäure abgeschieden; verdünnt man die darüberstehende Flüssigkeit mit Wasser und stellt sie an einen temperirten Ort, so löst sich die Titansäure gröfstentheils auf, während Kieselerde zurückbleibt. Wird diese Solution filtrirt, sehr stark verdünnt und alsdann zum Kochen erhitzt, so entsteht ein beträchtlicher Niederschlag von Titansäure. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt, der dadurch hervorgebrachte bräunlichgelbe Niederschlag filtrirt und zur durchgelaufenen Solution oxalsaures Ammoniak gefügt. Das entstandene Präcipitat von kohlensaurem Kalk wurde nach einiger Zeit filtrirt und in der durchgelaufenen Flüssigkeit eine geringe Menge Talk durch phosphorsaures Natron abgeschieden. Jener vorerwähnte bräunlichgelbe Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung langsam zur Trocknifs eingedampft. Die rückständige Masse war strahlig krystallinisch und zerfloſs nach einiger Zeit an der Luft. Sie wurde nochmals, und zwar schärfer als zuvor, eingedampft, in Wasser gelöst und filtrirt, wobei kleine Mengen von Titansäure und Kieselerde auf dem Filtrum zurückblieben. Die klare Solution, in einen grofsen Ueberschufs einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak getropft, setzte darin einen geringen Niederschlag ab, welcher aus Thonerde, Eisenoxyd, kohlensaurer Kalkerde, Yttererde und Talkerde bestand. In der ammoniakalischen Auflösung brachte Ammonium-Sulfhydrat einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen und Schwefelmangan hervor. Nachdem dieser abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, längere Zeit erwärmt und darauf vom ausgeschiedenen Schwefel befreit worden war, wurde die klare Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag filtrirt und näher untersucht. Er verhielt sich vollkommen wie Yttererde, durch eine Spur Titansäure verunreinigt. In der salzsauren Lösung dieser Yttererde brachte sowohl

Digitized by Google

kaustisches Kali als Ammoniak vollständige Fällung, schwefelsaures Kali (in Stücken) dagegen keinen Niederschlag hervor. Wurde die Lösung annähernd neutralisirt und oxalsaures Kali hinzugefügt, so entstand ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Yttererde-Kali. Die geglühte Erde hatte eine schwach gelbliche Farbe, und war mit grofser Leichtigkeit in 50fach verdünnter Salpetersäure löslich. — Aus dieser Untersuchung ergeben sich als Bestandtheile des Minerals: Kieselerde, Titansäure, Kalkerde, Yttererde (etwa 8 bis 10 Proc.), Eisenoxyd, Mangan, Thonerde, Talkerde. Da es mir meine beschränkte Zeit sobald nicht erlauben wird, eine genaue quantitative Untersuchung dieses Minerals zu unternehmen, so habe ich die Mittheilung der vorstehenden Charakteristik nicht zurückhalten wollen. Der Name Yttro-Titanit, welchen ich dem neuen Minerale beigelegt habe, scheint mir ein in mehrfacher Beziehung passender zu seyn.

Nachschrift. Die vorstehende Notiz war bereits niedergeschrieben, und ein Vortrag über den darin behandelten Gegenstand in der mineralogischen Section der diesjährigen Naturforscherversammlung zu Christiania gehalten worden, als mir Hr. Bergamts-Secretair Axel Erdmann aus Stockholm die für mich interessante Mittheilung machte, dafs er der Finder jener oben erwähnten, von mir vermifsten Hälfte des Yttro-Titanit-Stückes auf Buöe sey. Erdmann hatte diese Gegend nämlich ein Jahr früher besucht als ich. Zugleich theilte mir derselbe mit, dafs auch er eine qualitative Untersuchung dieses Minerals vorgenommen habe, und dafs das Resultat derselben vollkommen mit dem von mir mitgetheilten übereinstimme.

Digitized by Google

XV. *Untersuchung über die Intensität des beim Davy'schen Versuche von der Kohle ausgesandten Lichts;*

von den HH. Fizeau und Foucault.

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III T. XI p.* 370.).

Man weifs mit welcher Leichtigkeit sich gegenwärtig der Versuch über das Erglühen der Kohle durch die Säule mittelst des kräftigen Instruments, welches Herr Bunsen den Physikern in die Hand gegeben hat, wiederholen läfst. Von nun an schien es uns möglich diese Lichtquelle mit andern, durch ihre Helligkeit merkwürdigen zu vergleichen. Wir wählten zu diesem Vergleich das Sonnenlicht und das Licht des Kalks in der Flamme des Knallgasgebläses.

Da wir den Zweck hatten, nicht die Lichtmengen, sondern die Lichtintensitäten dieser Quellen zu vergleichen, so war die Wahl des photometrischen Verfahrens etwas schwierig; wir haben geglaubt, zu den chemischen Eigenschaften des Lichtes greifen zu müssen. Diese vor mehren Jahren von Hrn. Arago hervorgehobene Anwendung der photographischen Processe ist noch nicht versucht worden; wir haben also in einigen Worten die Principien auseinanderzusetzen, auf die wir uns stützen werden.

Nach dem, was man gegenwärtig von den chemischen Eigenschaften des Lichtes weifs, ist es gewifs, dafs man im Allgemeinen die *chemische* Intensität der Strahlungen nicht mit deren *optischer* Intensität zusammenwerfen darf, und dafs es sonach ein Lichtbündel geben kann, welches an optischer Intensität ein zweites übertrifft, ihm aber an chemischer nachsteht.

Daraus folgt, dafs man von einem auf die chemi-

Digitized by Google

schen Eigenschaften des Lichts gegründeten Verfahren nur erwarten darf, ein Maafs der chemischen Intensität der Lichtquellen zu erhalten. Und in diesem Sinne hat man auszulegen, was wir über die Mittel zum Vergleiche zweier Lichtquellen durch ihre Wirkungen auf empfindliche Substanzen sagen werden.

Wenn man eine empfindliche Schicht dem Einflufs des im Brennpunkt einer Linse entstandenen Bildes von einem leuchtenden Gegenstand aussetzt, so hängt der Grad der Veränderung von der Zeit der Aussetzung und der Intensität des Bildes ab.

Bleiben bei zwei Versuchen diese Zeit und diese Focal-Intensität constant, so wird der Grad der Veränderung derselbe seyn. Erhält man bei gleichbleibender Zeit einen gleichen Grad von Veränderung, so kann man folgern, dafs die Focal-Intensität die gleiche ist. Nun ist diese Focal-Intensität i verknüpft mit der Intensität I des leuchtenden Gegenstands, dem Radius r der Linsen-Oeffnung und der Brennweite d durch die Relation:

$$i = \frac{Ir^2}{d^2} = I\,tang^2\,\alpha \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

wenn 2α der Winkel ist, unter den man die Oeffnung vom Brennpunkt aus sehen würde.

Erhält man also *in gleicher Zeit einen gleichen Grad von Veränderung* auf zwei gleich empfindliche Schichten in den Brennpunkten zweier Linsen, für welche die Winkel α und α' verschieden sind, und man richtet zwei leuchtende Gegenstände von den Intensitäten I und I' auf dieselben, so kann man auf die Gleichheit der Focal-Intensitäten $i = i'$ schliefsen, oder vielmehr, wegen obiger Relation (1), dafs:

$$I\,tang^2\,\alpha = I'\,tang^2\,\alpha',$$

woraus:

$$\frac{I}{I'} = \frac{tang^2\,\alpha'}{tang^2\,\alpha}.$$

Sind nun diese Tangenten durch directe Messungen der

Digitized by Google

der Oeffnungen und der Brennweiten beider Linsen gegeben, so wird man also das Verhältnifs der Intensitäten beider Lichtquellen haben.

Bei dieserartigen Versuchen ist es manchmal schwierig die Oeffnungen und Brennweiten so einzurichten, dafs man einen gleichen Grad von Veränderung in gleicher Zeit erhält; es war daher wichtig, durch einen gleichen Grad von Veränderung in verschiedenen Zeiten zu dem Verhältnifs $I : I'$ gelangen zu können.

Zu dem Ende scheint es auf den ersten Blick hinzureichen, dafs bei Gleichheit der chemischen Action die Zeiten im umgekehrten Verhältnifs der Intensitäten stehen. Man mufste daher untersuchen, in wie weit dieser Satz richtig sey, und diefs haben wir durch folgende Versuche gethan.

Wir richteten eine Camera obscura auf eine Lampe von recht beständigem Licht, veränderten darauf die Brennweite mit verschiedenen Blendungen, und erzeugten so eine Reihe von Lampenbildern auf einer empfindlichen Schicht; die Dauer des Eindrucks für jedes Bild stand im umgekehrten Verhältnifs der Brennweite.

Wir fanden, dafs die so erhaltenen Bilder nahezu gleich sind, so lange die Zeiten und Intensitäten innerhalb der Gränzen 1 und 10 schwankten, d. h. so lange die Verhältnisse $\frac{i}{i'} = \frac{t'}{t}$ nicht einen gröfseren Werth als 10 erreichten. Verändert man die Intensität und die Zeit über diese Gränze hinaus, so gewahrt man bald, dafs die Bilder nicht mehr gleich sind. Für die Werthe $t' = 60\,t$ und $60\,i' = i$ ist das mit i' und t' erhaltene Bild unzweifelhaft schwächer als das mit i und t erzeugte.

Es ist also nicht strenge richtig zu sagen, dafs Gleichheit der chemischen Action stattfinde, sobald die Zeiten im umgekehrten Verhältnifs der Intensitäten stehen. Allein unsere Versuche haben uns gezeigt, dafs man zwischen Zeitgränzen wie $t' < 10\,t$ diesen Satz ohne merkli-

Digitized by Google

chen Fehler annehmen kann, d. h. dafs zwischen diesen Gränzen Gleichheit der chemischen Action stattfinden wird, wenn man hat:

$$\frac{i}{i'} = \frac{t'}{t}.$$

Umgekehrt, wenn man in Zeiten t' und t, die innerhalb dieser Gränzen liegen, Gleichheit der chemischen Action hat, so wird man daraus ableiten können das Verhältnifs der Focal-Intensitäten i' und i durch:

$$\frac{i}{i'} = \frac{t'}{t}$$

oder vielmehr gemäfs der Relation $i = I\,tang^2\,\alpha$ durch:

$$\frac{I\,tang^2\,\alpha}{I'\,tang^2\,\alpha'} = \frac{t'}{t} \text{ woraus } \frac{I}{I'} = \frac{t'\,tang^2\,\alpha'}{t\,tang^2\,\alpha} \quad . . \quad (2)$$

Hienach läfst sich das Verhältnifs der Intensitäten zweier Lichtquellen für den allgemeineren Fall finden, wo man, bei Verschiedenheit der Aussetzungszeiten, der Oeffnungen und der Brennweiten der Linsen, einen gleichen Grad von Veränderung auf zwei gleich empfindlichen Schichten erhalten hat.

Es handelt sich also zuletzt darum, dafs man in den folgweisen Veränderungen der empfindlichen Schichten einen festen Punkt bestimmen könne, welcher zu erkennen erlaubt, dafs diese einen gleichen Grad von Veränderung erlitten haben.

Als empfindliche Substanz erschien uns, wegen ihrer ziemlich constanten Bereitung, die Jodsilberschicht des Hrn. Daguerre am geeignetsten zu dieser Bestimmung zu seyn; und als festen Punkt wählten wir denjenigen Grad von Veränderung, bei welchem die empfindliche Schicht anfängt Quecksilberdampf zu condensiren. Das ist der Punkt, bei welchem das photographische Bild entsteht.

Diese Jodsilberschicht, obwohl wenig eindrucksfähig im Vergleich zu den jetzt angewandten empfindlichen Schichten, bot doch grofse Schwierigkeiten dar, vermöge

Digitized by Google

der Schnelligkeit, mit welcher die intensiven Lichter, welche wir studiren wollten, auf sie einwirkten. Man wird leicht begreifen, dafs wir den Gebrauch der empfindlichen Papiere verwarfen; denn diese, obgleich weniger eindrucksfähig, sind schwer von constanter Beschaffenheit darzustellen, und gewähren überdiefs in ihren folgweisen Veränderungen keinen so leicht erkennbaren festen Punkt, wie die Jodsilberschicht. Indefs müssen wir bemerken, dafs selbst diese letztere Schicht, zum Behufe vergleichender Versuche, durchaus auf gleiche Weise und von der nämlichen Person bereitet seyn mufs, da scheinbar geringfügige Unterschiede in ihrer Bereitung die Empfindlichkeit derselben sehr bedeutend abändern können.

Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Eine Camera obscura wurde auf die Lichtquelle gerichtet; diese gab also im Brennpunkt der Linse ein Bild von sich. Bei unseren Versuchen war dieses Bild nur klein; wir konnten es also durch Verschiebung der Axe des Instruments ein wenig in der Brenn-Ebene verschieben.

Während die Linse mit einem Schirm bedeckt war, brachte man die empfindliche Platte in die Brenn-Ebene; dann nahm man den Schirm während einer sorgfältig gemessenen Zeit fort, stellte ihn wieder hin, verschob die Axe des Instruments ein wenig, entfernte den Schirm abermals während einer etwas anderen Zeit, und so fort, bis man folgweis fünf bis sechs Eindrücke, entsprechend verschiedenen Zeiten, erhalten hatte.

Als die Platte nun Quecksilberdämpfen ausgesetzt ward, sah man eine Reihe abnehmender Bilder entstehen, die verschiedenen Zeiten des Eindrucks entsprachen. War der Versuch gelungen, so war die Reihe unvollständig, indem während der kürzesten Zeiten die Veränderung der empfindlichen Schicht nicht hinreichend gewesen, um sie zur Einwirkung auf den Quecksilberdampf geschickt

Digitized by Google

zu machen. Man zeichnete die dem ersten, d. h. eben entstehenden Bilde entsprechende Zeit auf, und mafs dann die Oeffnung der Linse und die Brennweite derselben.

Auf gleiche Weise bei einer anderen Lichtquelle verfahrend, erhielt man eben so die zum entstehenden Bilde gehörige Zeit, die Oeffnung der Linse und deren Brennweite.

Aus diesen Daten leitete man durch die Relation (2) das Verhältnifs $I : I'$ ab. Solchergestalt haben wir operirt mit: 1) Sonnenlicht, 2) den in der Säule erglühenden Kohlen, und 3) einem Stück Kalk, das in die Flamme eines Knallgasgebläses gebracht worden.

1) Beim Sonnenlicht gebrauchten wir eine Camera obscura mit achromatischer Linse von $1^m,413$ Brennweite; die Abblendung der Oeffnung schwankte zwischen 1,3 und 3 Millimeter.

2) Bei der Kohlensäule und dem Kalklicht haben wir Linsen von kürzerer Brennweite angewandt, und alsdann die Linse in einer Entfernung, doppelt so grofs als diese Brennweite, von der Lichtquelle aufgestellt, um so ein Bild von gleichen Dimensionen wie die der leuchtenden Körper zu erhalten. Die geringe Ausdehnung dieser Lichtquellen machte eine solche Einrichtung nothwendig. Die durch diese Aufstellung der Lichtquelle bestimmte Brennweite betrug bei unseren ersten Versuchen 0,56 Meter, und wurde später auf 1,125 Meter gebracht. Die Oeffnung des Diaphragmas schwankte von 17 bis 3 Millimeter.

Bei allen unseren Versuchen lagen die der Entstehung des Bildes entsprechenden Zeiten zwischen 3 und 0,6 Secunden; man zählte die Viertel und Fünftel der Secunde.

Sonnenlicht. — Die Versuche mit Sonnenlicht wurden im August und September 1843 gemacht, und in den ersten Tagen des Aprils dieses Jahres wiederholt. Es war nöthig bei sehr reinem Himmel und in den Mit-

Digitized by Google

von angegebener Gröfse in den ersten Zeiten ihrer Wirksamkeit hervorgebracht wird, wenn sie, wie man hinzusetzen mufs, durch die sehr dichte Kohle, welche wir anwandten, geschlossen ist, denn es schien uns, dafs eine Kohle von geringerer Dichtigkeit auch eine geringere Intensität lieferte.

Diese Intensität kann zur Einheit genommen und mit der Sonnen-Intensität vom 2. April verglichen werden. Man hat dann das Verhältnifs 1 : 4,23. Die gröfste Intensität, erzeugt von 46 dreifachen Bechern, eben so verglichen, gäbe das Verhältnifs 1 : 2,59. Allein die Zahl 385 ist sicher zu schwach, denn sie wurde erhalten mit einer Säule, die schon eine Stunde in Thätigkeit war, und also geschwächt seyn mufste. Wir glauben unterhalb der zu machenden Berichtigung zu bleiben, wenn wir das Verhältnifs auf 1 : 2,5 setzen.

Licht von Kalk im Knallgasgebläse. — Für seine Intensität fanden wir eine unerwartete Schwäche, denn es ergab sich, angenommen

die Sonnen-Intensität vom 2. April	1000
die Intensität des Kalklichts	6,85

Diese Zahl ist die gröfste, die wir erhalten konnten, als wir den Druck, unter welchem das Gas ausströmte, so sehr verstärkten, als es die Einrichtung unseres Apparats erlaubte. Dieser Druck betrug 20 Kilogramm auf eine Fläche von 430 Centimetern.

Verringert man den Druck oder verzögert man durch irgend ein Hindernifs den Ausflufs des Gases, so nimmt die Intensität rasch ab. Bei Anwendung einer engeren Oeffnung war die Intensität nicht mehr als 3,4.

Statt die Oeffnung des Gebläses zu verkleinern, haben wir das Gewicht auf 8 Kilogrm. verringert. Die Intensität sank dadurch auf 0,86.

Mit derselben Oeffnung und demselben Gewicht reducirte ein bleiernes Sicherheitsrohr, vermöge dessen man

Digitized by Google

den Gasbehälter näher bringen konnte, die Intensität auf 0,54.

Nimmt man die Maximum-Intensität 6,85 zur Einheit und vergleicht sie mit dem Sonnen- und dem Säulen-Licht, so ergiebt sich das Verhältnifs

mit Sonnen-Intensität	1 : 146
mit 46 dreifachen Bechern	1 : 56
mit 46 einfachen Bechern	1 : 34,3

Das photometrische Verfahren, auf welchem diese Intensitäts-Bestimmungen beruhen, giebt, wie gesagt, wirklich das Maafs der chemischen Intensitäten der Lichtquellen. Es könnte daher die gefundene Schwäche des Kalklichts durch die Annahme erklärt werden, dafs bei den verglichenen Lichtquellen die chemischen Intensitäten sehr verschieden wären von den optischen. Wir wurden dadurch veranlafst, die optischen Intensitäten auf dem gewöhnlichen Wege des unmittelbaren Vergleichs zu messen.

Schwierigkeiten bei dem Versuch hinderten uns, diesen Theil der Arbeit die Ausdehnung zu geben, die sie verdiente. Indefs haben wir bei dem optischen Vergleich des Kalklichts mit dem Kohlenlicht der Säule ziemlich deutliche Resultate erhalten.

Ohne die angewandte photometrische Vorrichtung im Detail zu beschreiben, wollen wir blofs sagen, dafs mittelst einer Linse die Bilder der beiden Lichtquellen, in natürlicher Gröfse, neben einander auf einem durchscheinenden Schirm erzeugt wurden, dafs jeder der beiden Lichtbündel durch eine Blendung abgegränzt war; und dafs man den Durchmesser einer dieser Blendungen durch unmerkliche Grade hin verändern konnte, um so beide Bilder auf gleiche Intensität zu bringen. Nachdem diese Gleichheit erhalten war, gab das umgekehrte Verhältnifs der Flächenräume der Blendungen das der leuchtenden Intensitäten.

Die beiden leuchtenden Flächen hatten in unseren Versuchen nahe gleiche Dimensionen.

Digitized by Google

Das Verhältnifs der optischen Intensität des Kalklichts zu der des Lichts einer Säule von 46 Bechern ergab sich auf diese Weise:

1 : 26,5 ; 1 : 33,6 ; 1 : 37,7

für die chemischen Intensitäten hatte man gefunden 1 : 34,3.

Obwohl diese Zahlen ziemlich abweichen, so glauben wir doch daraus schliefsen zu dürfen, dafs bei diesen beiden Lichtquellen die optischen und die chemischen Intensitäten so ziemlich in demselben Verhältnifs stehen.

Erwägt man den grofsen Intensitäts-Unterschied, der zwischen diesen beiden Lichtquellen vorhanden ist, und besonders die grofse Verschiedenartigkeit der physischen Ursachen, durch welche sie erzeugt werden, so wird man veranlafst, diefs Resultat zu verallgemeinern und für sehr wahrscheinlich zu halten, dafs bei Strahlungen verschiedener Lichtquellen, wenn sie nur weifses Licht aussenden, die optischen und die chemischen Intensitäten in gleichem Verhältnisse stehen.

Dieses Princip angenommen, wären die in dieser Arbeit gegebenen Messungen der chemischen Intensitäten des Sonnen-, Kohlen- und Kalklichts zugleich die der optischen Intensitäten derselben Quellen.

Im Laufe dieser Arbeit haben wir einige interessante Thatsachen beobachtet, die wir hier beibringen wollen.

1) *Sonnenbilder.* — Mit der von uns benutzten Brennweite (1,413 Met.) hatte das Sonnenbild nur 13 Millimet. im Durchmesser, und doch erhielten wir in demselben, Ende August's, sehr deutlich die Zeichnung von einem Fleck, der damals die Sonnenscheibe durchlief. Wir zweifeln nicht, dafs man auf solche Weise mit Hülfe gehöriger optischer Apparate schätzbare Zeichnungen gewisser durch Form und Gröfsen ausgezeichneter Flecke erhalten werde.

Eine andere Thatsache, die wir beständig beobach-

Digitized by Google

teten, ist eine schwache Abnahme in der Intensität der Bilder vom Mittelpunkt nach dem Umfang hin, besonders aber nahe am Rande. Diese Thatsache berührt die wichtige Frage über die relativen Intensitäten der Sonne am Rande und in der Mitte; wir haben uns daher vorgenommen, unsere Versuche unter diesem Gesichtspunkte zu wiederholen.

2) *Lichtbogen der Säule.* — Das purpurblaue Licht, welches zwischen den Kohlen entsteht, hat eine chemische Intensität, ungefähr ein Drittel von der, welche das Licht des positiven Pols besitzt.

Der Lichtbogen zwischen einigen Metallen, bei einer Säule von 80 Bechern, hat uns folgende Resultate geliefert.

Alle von uns als Pole angewandten Metalle haben uns Bogen von variabeln Formen und Intensitäten gegeben, selbst das *geschmiedete Platin*, obwohl Hr. De la Rive an diesem das Gegentheil beobachtet hat.

Interessante Besonderheiten zeigen sich, wenn der eine Pol aus Kohle, der andere aus einem Metall besteht. Ist der positive von Silber und der negative von Kohle, so bildet sich der Bogen leicht, bald schmilzt das Silber und destillirt reichlich; nun kann man die Kohle weiter entfernen, ohne den Lichtbogen zu unterbrechen, der vielmehr merkwürdig ständig und schön ist. Vertauscht man die Pole, so ist die Erscheinung anders. Im ersten Augenblick bildet sich der Bogen, wie vorhin, von der positiven Kohle zum negativen Silber; allein bald kommt das Silber in Flufs und der Bogen zerfällt. Versucht man ihn wieder herzustellen, so zeigt sich diefs sehr schwierig, und wenn es nach einigen Augenblicken gelingt, so bewegt sich der Theil des Bogens, der die Silberkugel berührt, mit einem eigenthümlichen Geräusch.

Platin und Kohle zeigen eine ähnliche Erscheinung, doch in viel geringerem Grade.

Diese Thatsache scheint uns Bezug zu haben zu

Digitized by Google

tagsstunden zu arbeiten, Bedingungen, denen selten zugleich genügt werden konnte.

Zwei Reihen gelangen. Die eine, am 11. Apr. um 11^h 15′ bei merkwürdig klarem Himmel angestellt, gab uns die gröfste Intensität. Wir bezeichnen sie mit 1000

Eine Wiederholung des Versuchs am selbigen Tage um 0^h 40′ gab ebenfalls 1000

Der andere am 20. Sept. 2^h, bei blafsblauem Himmel, gab für die Intensität nur 751

Es würde interessant seyn, diese Versuche zur Zeit des Sommersolstitiums und an verschiedenen Tagesstunden zu wiederholen; auch haben wir uns dieses vorgenommen.

Kohlenlicht der Säule. — Bei den Versuchen mit diesem brachten wir anfänglich die Kohlen in ein Vacuum; allein wir wurden bald genöthigt, diesem Mittel zu entsagen, da die Innenwand der Glaskugel sich rasch von Kohlentheilchen trübte. Dasselbe geschah in einem nicht verbrennlichen Gase. Wir mufsten also an freier Luft arbeiten, doch aber die rasche Verbrennung verhüten, welche die gewöhnlich angewandten Kohlen hiebei erleiden. Einer von uns, Hr. Foucault, erreichte diesen Zweck durch Anwendung der aus den Gasretorten kommenden Kohle. Diese Kohle erlaubt, wegen der Langsamkeit ihrer Verbrennung an der Luft, ein unveränderliches und vor allem dauerhaftes Licht zu erhalten; wir haben sie zu allen unseren Versuchen angewandt.

Schon bei den vorläufigen Versuchen bemerkten wir einen beträchtlichen Unterschied in der Vertheilung der Lichtflächen an den beiden Polen der Säule, indem der positive den negativen bedeutend an Lichtfläche und selbst an Intensität überwog.

Der erstere bot eine Kreisfläche von 2 bis 3 Millim. Durchmesser und von fast gleichförmiger Helligkeit dar; der letztere zeigte nur eine kleinere Fläche, die uns weniger glänzend erschien. Der leuchtende Bogen, der

Digitized by Google

beide vereinte, hatte ein purpurblaues Licht von offenbar geringerer optischer Intensität als das der Pole.

Der positive Pol eignete sich am besten für unsere Versuche, und mit ihm haben wir daher operirt.

Die angewandte Säule war, wie gesagt, eine Bunsen'sche, deren Kohlencylinder 5,5 Centimeter inneren Durchmesser hielten und 9 Centim. tief eintauchten. Die angewandte Salpetersäure zeigte 20° am Aräometer, und die Schwefelsäure 15°.

Unter diesen Umständen haben wir folgende Zahlen erhalten:

46 Becher gaben zur Intensität	235
80 - - - -	238

Wenn die Intensität nicht merklich mit der Zahl der Becher steigt, so wächst sie doch, wie man es vorhersehen konnte, bedeutend mit der Oberfläche derselben.

46 einfache Becher gaben	235
Drei Reihen solcher Becher neben einander, oder 46 Becher von dreifacher Oberfläche, seit einer Stunde thätig, gaben	365

Was uns verhinderte diese Versuche so viel abzuändern als wir gewünscht hätten, war der Umstand, dafs die Säule, selbst ungeschlossen, ziemlich rasch an Kraft verlor. So gaben:

80 Becher zur Intensität	238
Dieselben nach drei Stunden	159
46 Becher gaben	235
40 Becher ein anderes Mal, zwei Stunden nach der Schliefsung	136
Zwei solche Reihen neben einander oder 40 Doppel-Becher, unter gleichen Umständen	238

Die Zunahme der Intensität mit der Oberfläche ist hier merkwürdig.

Das Mittel aus den beiden Zahlen 235 und 238 mufs betrachtet werden als Ausdruck der Intensität, die durch eine Bunsen'sche Säule von 46 bis 80 Bechern

Digitized by Google

den von Hrn. De la Rive mit so vieler Sorgfalt studirten Fortführungen vom positiven Pol zum negativen. Beim Silber, welches, geschmolzen, bekanntlich Sauerstoff absorbirt, könnte das Zerreifsen des Bogens der Verbrennung der fortgeführten Kohle beim Contact mit dem Silber zugeschrieben werden. Das eigenthümliche Knistern, dessen wir erwähnten, würde diese Ansicht unterstützen.

3) Die Erklärung, welche H. Davy von den leuchtenden Flammen gegeben, hat uns darauf gebracht, eine Säule von 40 Bechern durch eine Kerzenflamme zu schliefsen. Wir beobachteten dabei einen schwachen Strom, aber kein Licht, und eine allmälige Bedeckung des negativen Pols mit einer sehr leichten Kohle in Gestalt von Verästelungen.

Mit einer Säule von 80 Bechern überzog sich der positive Pol mit einer ähnlichen Ablagerung, doch in geringerer Quantität als der negative.

4) Ein eigenthümliches Phänomen zeigte sich mit einer Säule von 80 Bechern bei Zersetzung des Wassers mittelst ziemlich dünner Metalldrähte. Die Drähte erhitzen sich, ohne zu erglühen, wenn sie einen hinlänglichen Durchmesser haben; allein die Gase, welche sie einhüllen, sind dann leuchtend und ihre Entwicklung ist von einem eigenthümlichen Geräusch begleitet. Am negativen Pol ist diese Erscheinung am auffallendsten. So lange die Gase leuchtend sind, bemerkt man eine Schwächung der Intensität des Stroms. Steht diese Erscheinung mit den Lichtbogen im Zusammenhang? Hätte man sonach am negativen Pol einen Wasserstoffbogen?

5) Schliefslich lenken wir die Aufmerksamkeit noch auf eine merkwürdige Veränderung, welche die Kohlen erleiden, wenn sie der bei ihrem Erglühen zwischen den Polen eintretenden sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sind.

Die von der Destillation der Steinkohle herstammende sehr dichte Kohle, die wir anwandten, hat eini-

Digitized by Google

gemäfsen die Eigenschaften des *Anthracits*. Bei einer nach dem Glühversuch gemachten Untersuchung der zum negativen Pole übergeführten Kohle und der am Ende des positiven Poles selbst bemerkten wir eine Veränderung ihrer physischen Eigenschaften.

Diese Kohle ist weich, schreibend und ihre Oberfläche gerieben wird bleiern metallischgrau, vollständig dem *Graphit* ähnlich [1]). Diese Umänderung geschieht sehr rasch und erfolgt auch bei andern leitenden Kohlen. Man braucht nur den Lichtbogen über die Oberfläche einer der Kohlenpole hin wegzuführen, und diese Oberfläche ist augenblicklich mit einer Graphitschicht bedeckt.

Diese Graphitbildung unter Einfluſs einer sehr hohen Temperatur scheint uns sehr beachtenswerth für das Studium der Mineralien, unter welchen man diese Abart der Kohle so häufig antrifft [2]).

XV. *Ueber das Kupferhydrür; von Hrn. Ad. Wurtz.*

(*Annal. de chim. et de phys. Ser. III T. XI p.* 250.)

Man kennt nur eine kleine Anzahl von Verbindungen des Wasserstoffs mit Metallen. Aufser den Hydrüren des Arseniks und dem von Thomson entdeckten Antimonwasserstoff giebt es nur noch das Kaliumhydrür der HH. Gay-Lussac und Thénard, dessen Daseyn

1) Diese Graphitbildung zeigt sich auch stellenweise an der Kohle aus den Gasretorten. S. Annal. Bd. LIV S. 429. *P.*

2) Aehnliche Messungen, wie die obigen, sind von Hrn. Dr. Casselmann in seiner schätzenswerthen Dissertation: *Ueber die galvanische Kohlenzink-Kette etc.* (Marburg 1843) beschrieben. Wir werden daraus im folgenden Heft einen Auszug mittheilen. *P.*

Digitized by Google

wohl nachgewiesen ist; denn die Hydrüre von Platin und Wismuth, von denen Davy und Ruhland sprechen, sind noch problematische Verbindungen [1]).

Als ich die Wirkung der hypophosphorigen Säure auf Kupfersalze untersuchte, fand ich, dafs sich unter gewissen Umständen ein Kupferhydrür bildet, welches alle Eigenschaften einer festen Verbindung besitzt. Man kann diesen Körper auf folgende Weise bilden.

Man löst einen Th. unterphosphorigsauren Baryt in Wasser, fällt den Baryt durch Schwefelsäure vollständig aus, und fügt der filtrirten Flüssigkeit 0,8 Th. schwefelsaures Kupferoxyd in concentrirter Lösung hinzu. Man erwärmt das Gemenge langsam bis auf eine Temperatur, die nicht 70° C. übersteigen darf. Die Flüssigkeit nimmt eine grüne Farbe an, und setzt darauf einen Niederschlag ab, der anfangs gelb ist, aber immer dunkler wird, bis er zuletzt die Kermesfarbe annimmt. Bei diesem Punkt bemerkt man oft eine Entwicklung kleiner Wasserstoffblasen; dann mufs man den Ballon rasch abkühlen. Man filtrirt die erkaltete Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit luftfreiem Wasser, und trocknet ihn endlich durch Auspressen des Filtrums zwischen Fliefspapier.

Sagen wir Einiges über die Theorie dieses Vorgangs. Bei erster Einwirkung der Wärme wird das Kupferoxydsalz durch die unterphosphorige Säure in Kupferoxydulsalz verwandelt, welches in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Bildung des Oxydulsalzes kann durch schweflige Säure nachgewiesen werden, denn auf Zusatz einiger Tropfen derselben entsteht nach einigen Augenblicken ein rothbrauner Niederschlag von schwefligsaurem Kupferoxydul. Fährt man mit der Erwärmung fort, so reducirt sich seinerseits das Kupferoxydulsalz; es bildet sich Kupferhy-

1) Dasselbe gilt von dem auf galvanischem Wege erzeugten und früher so vielfach besprochenen Silberhydrür, über das ich meine Erfahrungen nächstens bekannt zu machen gedenke. *P.*

Digitized by Google

drür, welches in seiner Zusammensetzung dem Kupferoxydul entspricht.

Diese Reaction ist niemals recht scharf; selbst bei Gegenwart eines Ueberschusses von unterphosphoriger Säure bleibt immer, wenn man, wie oben gezeigt, verfährt, Kupferoxyd gelöst. Wenn aber die Verhältnisse des Gemenges, die Natur des Kupfersalzes und die Temperaturumstände abgeändert werden, fallen die Producte der Reaction verschieden aus. Ich werde diese verschiedenen Fälle in einer künftigen Abhandlung über die Hypophosphite ausführlich untersuchen.

Das Kupferhydrür ist ein dunkelbraunes Pulver. Im trocknen Zustande zersetzt es sich schon, wiewohl langsam, bei 55° C. Erwärmt man es in einem offnen Gefäfse bis 60° C., so geschieht diese Zersetzung oft rasch, mit einer Art Zischen, in der ganzen Masse, die lebhaft umhergeworfen wird. Im feuchten Zustande ist es etwas stabiler; im Vacuo verliert es Wasserstoff.

An der Luft verwandelt es sich nach und nach in ein gelbes Hydrat von Kupferoxydul, und diese Oxydation geschieht leichter, wenn das Hydrür feucht ist. In vollkommen trockner Luft schwärzt sich dieser Körper von einem Tag zum andern, wahrscheinlich weil sich Kupferoxyd bildet.

Das Kupferhydrür entflammt sich im Chlor unter Erzeugung dicker Dämpfe, die sich zu Flocken von Kupferchlorid verdichten. Dasselbe Erglühen zeigt sich, wenn man es in Brom schüttet.

Chlorwasserstoffsäure äufsert auf das Kupferhydrür eine sehr merkwürdige Wirkung. Mit concentrirter Säure entsteht, selbst in der Kälte, ein sehr lebhaftes Aufbrausen von Wasserstoff unter Bildung von Kupferchlorür. Hat man keinen gröfsen Ueberschufs von Säure angewandt, so krystallisirt diefs Salz zum Theil in kleinen Schüppchen, die man leicht inmitten eines geringen Rückstandes von Kupfer entdeckt. Durch Zusatz von etwas

Digitized by Google

Wasser wird die Flüssigkeit milchig; sie zeigt übrigens alle Kennzeichen der Kupferoxydulsalze. Hienach ist klar, dafs das Kupferhydrür und die Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind. Ich habe diese Thatsache direct durch Versuche bestätigt, indem ich das Kupferhydrür einerseits blofs durch Hitze und andererseits durch Chlorwasserstoffsäure zersetzte. Im zweiten Fall erhielt ich von einer gleichen Menge Hydrür nahe das doppelte Volum an Wasserstoff. Bekanntlich greift die Chlorwasserstoffsäure das Kupfer nur äufserst schwer an, und die Gegenwart des Wasserstoffs müfste, statt die Reaction zu begünstigen, nach den Verwandtschaftsgesetzen ein neues Hindernifs für dieselbe seyn. Die Zersetzung des Kupferhydrürs scheint also vermöge einer Contactwirkung zu erfolgen.

Schreiten wir zur Analyse dieses Körpers. Ich habe sie bewerkstelligt, indem ich unbestimmte Mengen noch feuchten Hydrürs durch die Wärme zersetzte. Bei vier Analysen mit verschiedenen Proben erhielt ich folgende Zahlen:

	Kupfer.	Wasserstoff (gesättigt mit Feuchtigkeit).		
I.	0,574 Grm.	85,5 C. C.	Temp. 12° C.	Druck 0,742 Met.
II.	0,6045 -	87,0 -	- 11 -	- 0,761 -
III.	0,390 -	57,0 -	- 12 -	- 0,756 -
IV.	0,412 -	60,5 -	- 8 -	- 0,745 -

Dieſs giebt für die Zusammensetzung des Kupferhydrürs in 100:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet [1]). Cu^2H.	Cu^6H^3.
Kupfer	98,780	98,785	98,779	98,771	98,446	98,830
Wasserstoff	1,220	1,215	1,221	1,229	1,554	1,170

Man sieht, die Resultate der Analyse würden am besten mit der Formel Cu^6H^3 stimmen; indefs scheint mir doch die Zusammensetzung des Kupferhydrürs durch die Formel Cu^2H, entsprechend der Cu^2O, ausgedrückt

1) H = 12,5.

Digitized by Google

werden zu müssen. Denn nähme man die Formel Cu^8H^3 an, würde ein Ueberschufs von Wasserstoff stattfinden. Nun ist es aber unmöglich, dafs dem so sey, denn da die Reaction, durch welche das Kupferhydrür entsteht, nicht scharf ist, so mufs sich zugleich etwas metallisches Kupfer bilden, und die Menge des gebildeten Metalls ist desto beträchtlicher, je mehr man den Antheil an schwefelsaurem Kupferoxyd vergröfsert; allein die Gegenwart von ein wenig Kupfermetall in dem zerlegten Product mufs nothwendig das Verhältnifs des Wasserstoffs verringern. Zu dieser ersten Ursache der Verminderung kommen andere. Welche Vorsicht man auch bei der Darstellung des Körpers nehme, so ist es doch unmöglich einen Verlust an Wasserstoff zu verhüten. Andererseits weifs man durch die Versuche von Melsens, dafs das Kupfer, selbst in ziemlich hoher Temperatur, kleine Mengen Wasserstoff zurückzuhalten vermag. Es kann also die bei der Analyse aufgefangene Menge Wasserstoff nicht der von der Theorie angegebenen gleich seyn. Die Formel Cu^8H^3 mufs also verworfen werden, und man mufs die einfachere Formel Cu^2H annehmen, welche durch die Reactionen des Kupferhydrürs gerechtfertigt wird.

Den obigen Analysen zufolge findet sich also das Kupfer in dem Hydrüre mit ungefähr dem 1200fachen seines Volums an Wasserstoff verbunden.

Digitized by Google

1844. ANNALEN No. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXIII.

I. *Ueber die Wärmeerregung in einem verzweigten Schliefsungsbogen der elektrischen Batterie* [1]*); von Peter Riefs.*

(Mitgetheilt am 28. October 1844 in der physik. mathem. Klasse der Academie.)

In einem früheren Aufsatze [2]) hatte ich für die Wärmemenge, die an einer Stelle des Schliefsungsbogens der elektrischen Batterie durch die Entladung erregt wird, die Formel gefunden:

$$W = \frac{aV}{1+bV} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{I}$$

wo q die Elektricitätsmenge, s die Fläche auf der sie angehäuft ist bedeutet, V durch die Beschaffenheit des auf Wärme untersuchten Drahtstücks, V durch die eines zu der constanten Schliefsung hinzugesetzten Drahtes unmittelbar gegeben ist. Jede dieser beiden letztgenannten Gröfsen, mit dem Namen Verzögerungswerth des bezüglichen Drahtes belegt, ist nämlich $= \frac{lx}{r^2}$, dem Producte

1) Diese Untersuchung ist bereits gegen das Ende des Jahres 1842 angefangen, und unmittelbar an meine Abhandlungen über die Wärmeerregung im einfachen Schliefsungsbogen angereiht worden, weil damals keine anderen Arbeiten der Art vorlagen. Auch jetzt noch habe ich diese Anreihung für nöthig gehalten, da eine Berücksichtigung der seitdem erschienenen Arbeiten die vorliegende Untersuchung zu weit ausgedehnt und das Verständnifs derselben erschwert haben würde. — Knochenhauer hat über die Erwärmung bei Theilung des Entladungsstromes vier Abhandlungen publicirt, die in folgender Ordnung zu lesen sind: (diese Ann. Bd. LX S. 70 und 235, Bd. LXI S. 55, Bd. LXII S. 353, ebend. S. 207).

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XLV S. 23.

Digitized by Google

der Länge des Drahtes in eine für das Metall desselben ermittelten Constante, dividirt durch das Quadrat seines Halbmessers. Eine Anwendung dieser Formel ist folgende. Man habe die Erwärmung einer Stelle des Schliefsungsdrahtes beobachtet und verlängere den ganzen Schliefsungsbogen durch ein Metallstück, so giebt die Formel die Erwärmung, die an einer beliebigen continuirlichen Stelle stattfinden wird. Aber die Bedingungen zu dieser Anwendung sind, dafs das zum Schliefsungsbogen hinzugebrachte Stück continuirlich, das heifst weder durch Löthungen noch andere Verbindungsmittel unterbrochen, und dafs es einfach sey, der Entladung nur einen Weg der Fortschreitung erlaube. Finden diese Bedingungen nicht statt, so ist der Verzögerungswerth des zugesetzten Stückes nicht unmittelbar gegeben, und mufs erst mit Hülfe der Formel selbst experimentell ermittelt werden. Der Einfluſs der Verbindungsstellen eines Metallstückes auf den Verzögerungswerth desselben ist offenbar nicht im Allgemeinen anzugeben, wohl aber mufs dieſs möglich seyn in Bezug auf die Verzweigung desselben. Die Aufgabe, deren Lösung in dem Folgenden versucht wird, lautet daher: die Verzögerungswerthe einer beliebigen Anzahl von Metallstücken sind gegeben, entweder durch unmittelbare Abmessung oder durch experimentelle Bestimmung, es soll der Verzögerungswerth für dieselben gefunden werden, wenn sie alle gleichzeitig neben einander zur Schliefsung der Batterie benutzt werden.

Die Erwärmung im Stamme eines verzweigten Schliefsungsdrahtes ist hiermit unmittelbar gegeben, und die Erwärmung in einem Zweige wird sich dann leicht aus der Grundformel herleiten lassen.

Ich schicke den Versuchen, die zur Lösung dieser Frage angestellt wurden, eine detaillirte Beschreibung des sehr einfachen Apparats voraus, da von der zweckmäfsigen Zusammensetzung und der Instandhaltung desselben der Erfolg von Versuchen der vorliegenden Art wesent-

Digitized by Google

lich abhängt. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit angemerkt, dafs bei Batterieversuchen ein scheinbar geringfügiger Umstand hinreicht, ganze Beobachtungsreihen zu verwirren, und ich könnte jetzt viele Bogen mit Versuchen anfüllen, die mich zuletzt Nichts lehrten, als dafs eine Schraube nicht angezogen oder eine Metallfläche nicht gehörig polirt war.

Es wurde eine isolirte Batterie von vier Flaschen angewendet, deren jede eine innere Belegung von nahe 2,6 Par. Quadratfufsen besafs (an dem verbrauchten Stanniol gemessen). Dieselbe erhielt ihre Ladung von einer sehr gleichmäfsig wirkenden Elektrisirmaschine (mit 29zölliger Scheibe und zwei Paaren Reibzeugen) mittelst eines aufliegenden beweglichen Armes, der augenblicklich nach vollendeter Ladung durch einen Schnurlauf von der Batterie getrennt wurde [1]). Von dem Boden der Batterie, einer auf Glasfüfsen isolirten, mit Stanniol bekleideten Holzplatte von 27 Zollen Durchmesser führt ein 20 Zoll langer, $1\frac{1}{2}$ Lin. dicker Kupferdraht zu der Maafsflasche (von $\frac{1}{2}$ Quadratfufs innerer Belegung). Gegen diesen Draht, 4 Zoll von der Flasche entfernt, wird ein mit einer Rinne versehenes Messingstück durch eine Feder gedrückt; in dem Messingstücke ist ein $13\frac{1}{4}$ Lin. breiter, $\frac{1}{12}$ Lin. dicker Kupferstreifen eingeklemmt, der einerseits mit den Gasröhren des Hauses in Verbindung steht, andererseits in einer Länge von $33\frac{1}{4}$ Zoll in den Schliefsungsbogen der Batterie eingeht. Zu dem letztgenannten Zwecke ist er an seinem Ende in einen $5\frac{1}{2}$ Zoll langen, $3\frac{1}{2}$ Lin. dicken Messingarm eingeklemmt, der an seinem andern Ende eine Druckschraube trägt. Von die-

1) Ich wurde anfangs zu dieser Einrichtung genöthigt, weil die neue Scheibe, obgleich sehr wirksam, die in der Batterie angehäufte Elektricität in kurzer Zeit merklich ableitete. Wiewohl jetzt die Scheibe diese Eigenschaft in nicht höherem Grade besitzt, als jede andere Elektrisirscheibe, so habe ich doch gefunden, dafs jene Trennung derselben von der Batterie die Genauigkeit der Versuche erhöht.

Digitized by Google

ser Schraube geht ein 9″ 10‴ langer, $\frac{5}{6}$ Lin. dicker Kupferdraht aus, der in einem konischen Messingzapfen endigt; ein gleich dicker Kupferdraht (10″ 7‴ lang) mit einem ähnlichen Zapfen geht von dem Ansatze des Henley'schen Ausladers aus. Zwischen diesen beiden Messingzapfen wurde ein 60 Lin. langer Platindraht von 0,03879 Lin. Radius mittelst mehrerer Verbindungsstücke genau in derselben Weise ausgespannt, wie es in der Kugel meines Luftthermometers geschieht. Wo eine Wärmemessung im Stamme des Schliefsungsbogens vorgenommen wurde, kam das Thermometer mit seinem Drahte an die Stelle jenes Platindrahtes. Der eine Ansatz am Henley'schen Auslader trug, wie bemerkt, einen Kupferdraht mit einem Messingzapfen, der andere Ansatz war durch einen 25 Zoll langen $1\frac{3}{4}$ Lin. dicken Messingdraht mit der Kugel meines Entladungsapparats verbunden, der durch seinen beweglichen, 11″ 3‴ langen $3\frac{1}{6}$ Lin. dikken Messingbalken den Schliefsungsbogen mit der Innenseite der Batterie verband und die Entladung derselben verursachte. Die Arme des Henley'schen Ausladers (7″ lang $2\frac{1}{12}$‴ dick) blieben frei, so dafs zwischen ihnen die später zu nennenden Stücke in den Schliefsungsbogen eingeschaltet werden konnten. — Die Kugeln der Maafsflasche wurden so gestellt, dafs die Entfernung ihrer nächsten Punkte genau $\frac{1}{2}$ Par. Lin. betrug. Auf die Politur dieser Kugeln wurde die gröfste Sorgfalt verwendet; sie wurden auf einer Drehscheibe mit Zinnasche und Oel geschliffen, und dann mit einem weichen Leder von aller Fettigkeit gesäubert. Sie waren an der Maafsflasche auf zwei sorgsam gedrehten verticalen Zapfen seitlich einander gegenübergestellt, und erlaubten daher die Benutzung eines gröfsten Kreises zum Auffangen der Entladungsfunken. Um die Oberfläche der Kugeln möglichst zu schonen, geschah die Verbindung der äufseren Belegung der Maafsflasche mit ihrer Kugel durch einen $3\frac{1}{2}$ Fufs langen Platindraht von 0,0286 Radius. Nicht alle Stel-

Digitized by Google

len solcher auf das sorgfältigste behandelter Kugeln sind genügend zur Gewinnung einer constanten Einheit der Elektricitätsmenge; häufig finden sich Stellen, an welchen das Ueberspringen der Funken nicht auf einen Punkt beschränkt bleibt, und daher auch nicht genau denselben Elektricitätsmengen entspricht. Diese Stellen, die sich nur zu leicht in feineren Wärmebeobachtungen bemerklich machen, erkennt man nach dem Uebergehen der Funken an dem unregelmäfsigen Fleck, den die Kugeln bei der Behauchung zeigen. So oft man daher eine neue Stelle der Kugeln benutzen will, läfst man zwischen ihnen 20 bis 30 Funken überschlagen, und bleibt nur dann bei derselben stehen, wenn sie behaucht einen vollkommen kreisrunden unbenetzten Fleck zeigt. Zur Beobachtung dieses Flecks ist die Mikrometerschraube der äufseren Kugel zu lösen, so dafs beide Kugeln über einen Zoll von einander zu entfernen sind. Zu genauen Versuchen ist es ferner nöthig, dafs die Elektrisirmaschine sehr gleichmäfsig (nicht stofsweise) Elektricität liefere, und zwar in nicht zu grofser Menge, da der Funke nicht in demselben Augenblicke, sondern etwas später überspringt, als die Uebergangsstelle die zu demselben nöthige elektrische Dichtigkeit erlangt hat. — Ich wandte das in einer früheren Abhandlung (Ann. Bd. 45 S. 7) gebrauchte Thermometer an; nur war die Röhre desselben, ohne sichtliche Veranlassung gesprungen, durch eine neue ersetzt worden, deren Querschnitt durch eine Quecksilberwägung zu 0,078 Quadratlinie bestimmt wurde. In der Kugel des Thermometers war bei der ganzen Untersuchung derselbe Platindraht (60 Lin. lang, Radius 0,0388) ausgespannt; statt der früheren Flüssigkeit wurde, der engeren Röhre wegen, reiner Alkohol angewandt, dessen spec. Gewicht durch directe Wägung 0,8166 gefunden wurde. Die Manipulation bei den Versuchen war die in der erwähnten Abhandlung beschriebene, eben so die Benutzung der einzelnen Beobachtungen. Auch hier

Digitized by Google

nahm ich zwei Entladungen der Maafsflasche zur Einheit der Elektricitätsmenge an, und berechnete aus einer Reihe von beobachteten Erwärmungen die Erwärmung, welche jene Einheit, in Einer Flasche angehäuft, hervorgebracht haben würde. Die Zahl der Beobachtungen jeder Reihe wurde hier beschränkt, dafür aber jede Reihe unter möglichst gleichen Bedingungen beobachtet. Die angewandte Flaschenzahl (vier) blieb deshalb ungeändert, und die Werthe der Elektricitätsmenge wurden in den meisten Fällen 8, 9, 10 genommen. Die drei mit diesen Mengen gemachten Beobachtungen wurden nach einer Pause wiederholt. Ich theile, um die Zuverlässigkeit der Beobachtungen beurtheilen zu lassen, die sechs Werthe der Erwärmungen mit; aus den sechs daraus hergeleiteten Werthen für Einheit der Ladung wurde das Mittel genommen und dasselbe zur Berechnung benutzt. Ich habe diesen Mittelwerth der Erwärmung für die Einheit der Ladung, mit θ bezeichnet, unter jeder Reihe angegeben, und werde denselben zum Unterschiede von einem theoretisch hergeleiteten Werthe, den beobachteten Werth nennen. Die bei Anwendung der Elektricitätsmenge q und der Flaschenzahl s wirklich beobachtete Erwärmung wird mit Θ bezeichnet. Zur Ableitung von θ hat man die Relation $\Theta = \theta \frac{q^2}{s}$, oder, da hier s überall $=4$ ist:

$$\Theta = \theta \left(\frac{q}{2}\right)^2.$$

1) Erwärmung im Stamme eines verzweigten Schliefsungsdrahtes.

Man hat hier die Verzögerungswerthe einzelner Drahtverbindungen zu bestimmen und dann die Erwärmung zu beobachten, die im Schliefsungsdrahte stattfindet, wenn jene Drähte gleichzeitig als Zweige zu demselben hinzugesetzt sind. Das Thermometer und der in demselben

Digitized by Google

ausgespannte Platindraht blieb während der ganzen Untersuchung ungeändert, es kann daher in der Formel I für die Wärmemenge W die Anzeige des Thermometers gesetzt, und der Verzögerungswerth V in die Constante a eingeschlossen werden. Die Erwärmung des Thermometers für Einheit der Ladung erhält daher den Ausdruck:

$$\theta = \frac{a}{1+bV},$$

in welchem die Constanten a und b experimentell zu bestimmen sind. Das Thermometer wurde an die oben bezeichnete Stelle des Schliefsungsbogens gesetzt, zwischen den Armen des Ausladers in vier Versuchsreihen eine abgemessene Länge eines Platindrahts von 0,0388 Lin. Radius eingeschaltet. Diese Länge sey λ, da für Platin $x=1$ so ist $V=\frac{\lambda}{(0{,}0388)^2}$.

Reihe 1. Einschaltung $\lambda=33$ Par. Linien.

Elektricitätsmenge q.	Erwärmungen Θ beobachtet.		berechnet.
8	16,4	16,5	16,0
9	20,3	20,4	20,2
10	24,4	24,6	25,0

Erwärmung für Einheit der Ladung $\theta_1=1{,}00$.

Reihe 2. $\lambda=100{,}8$.

8	11,7	11,8	11,5
9	14,6	14,2	14,6
10	17,5	18,0	18,0

Reihe 3. $\lambda=194{,}6$.

8	8,6	8,6	8,3
9	10,5	10,6	10,5
10	12,6	13,2	13,0

Reihe 4. $\lambda=290{,}8$.

8	6,8	6,6	6,5
9	8,2	8,2	8,2
10	9,8	10,2	10,1

$\theta_4=0{,}405$.

Digitized by Google

Aus den beobachteten Erwärmungen $\theta_1 = 1{,}0$ $\theta_4 = 0{,}405$
und den Längen $\lambda_1 = 33$ $\lambda_4 = 290{,}8$
erhält man die Constanten der Gleichung:

$$\theta = \frac{a}{1 + \frac{b\lambda}{(0{,}0388)^2}}$$

$$log\, a = 0{,}09048 \qquad a = 1{,}232$$

$$log \frac{b}{(0{,}0388)^2} = 7{,}84628.$$

Diese Werthe geben die Beobachtungen, wie aus den berechneten Erwärmungen ersichtlich ist, in genügender Uebereinstimmung wieder; sie werden allen folgenden Bestimmungen zu Grunde gelegt.

Zur Anbringung der Zweige wurden an die Arme des Henley'schen Ausladers messingene Querbalken, 5″ 10‴ lang 3‴ dick, angeschraubt, so dafs der Auslader die Gestalt zweier gegen einander gekehrter liegenden T erhielt (⊣ ⊢). Die Balken waren an ihren Enden mit Druckschrauben versehen und standen ungefähr 8 Zolle von einander; ihre Enden, zuweilen auch die Mitten, wurden durch einfache oder zusammengesetzte Drähte verbunden, die zusammen mit den betreffenden Stücken des Balkens, die Zweige des Schliefsungsbogens bildeten. Die Verbindungen zusammengesetzter Drähte wurden auf sehr innige Weise durch Kegelklemmen oder die von Poggendorff angegebenen Plattenklemmen [1]) hergestellt; in einen von den Zweigen ging stets ein 60″ langer Platindraht mit den Verbindungsstücken ein, die an der Kugel des Luftthermometers gebraucht werden. Die Länge jedes Zweiges konnte nicht genau gemessen werden, und wird daher in der Folge nicht angegeben, auch die Angabe des Metalls und Radius des Drahtes, der den Haupttheil des Zweiges ausmachte, ist nur als eine beiläufige zu betrachten. Von Platin wurde nur eine Drahtsorte (*rad* 0,0388) angewandt. Was uns hier al-

1) Annalen, Bd. XLIX S. 39.

Digitized by Google

lein interessirt, ist der Verzögerungswerth eines ganzen Zweiges, der aus einer Beobachtungsreihe nach der Formel

$$\theta = \frac{a}{1 + bV}$$

entwickelt wird. Zur Vereinfachung einer später anzulegenden Rechnung werde ich nicht V, sondern $\frac{1}{v}$ berechnen, wo $v = bV$ ist. Der Werth $\frac{1}{v} = \frac{\theta}{1{,}232 - \theta}$ soll unter die Reihe, aus der er bestimmt wird, gestellt und mit der Ziffer derselben bezeichnet werden. Auch der ganze Zweig wird nach der Beobachtungsreihe bezeichnet, in welcher der Werth $\frac{1}{v}$ für ihn ermittelt ist.

Reihe 5. Schliefsung durch einen Zweig (Platin).

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
8	12,8	13,2	13,0
9	16,4	16,5	16,4
10	20,0	20,3	20,5

$\theta_5 = 0{,}81 \quad \frac{1}{v_5} = 1{,}919$

Reihe 6. Schliefsung durch einen Zweig (Platin).

8	15,0	15,3	15,0
9	18,3	19,0	19,0
10	23,4	23,7	23,5

$\theta_6 = 0{,}94 \quad \frac{1}{v_6} = 3{,}219$

Reihe 7. Schliefsung durch die Zweige 5 und 6.

8	16,8	16,1	16,2
9	20,8	21,3	20,8
10	25,5	26,0	25,6

$\theta_7 = 1{,}03.$

Um diese letzte Erwärmung, die im Stamme des Schliefsungsbogens bei Schliefsung zweier Zweige stattfand, nach

Digitized by Google

den Verzögerungswerthen der Zweige zu berechnen, mufs man die Verzögerung kennen, welche beide Zweige zusammen der Entladung verursachen. Hierzu gelangt man durch folgende einfache Vorstellung. Bei Herleitung der Formel

$$W = \frac{aV}{1+bV} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{I}$$

ist der Nenner $1+bV$ als die Zeit aufgefafst worden, welche während der Entladung der Elektricitätsmenge q durch den ganzen Schliefsungsbogen verflieſst, wobei die Entladungszeit durch den constanten Theil dieses Bogens zur Einheit genommen ist. Verläuft der Schliefsungsbogen in mehrere Zweige, so wird die Formel ihre Geltung behalten, wenn statt bV die Zeit z gesetzt wird, in welcher die Ladung der Batterie durch diese Zweige geht. Es sey $V_{,}$ der Verzögerungswerth des ersten Zweiges, $V_{,,}$ der des zweiten u. s. f.; der erste Zweig, der nach der Formel in der Zeit $bV_{,}$ die ganze Elektricitätsmenge q entladen würde, kann während der Zeit z nur $\frac{qz}{bV_{,}}$ entladen, eben so der zweite Zweig nur $\frac{qz}{bV_{,,}}$ und so fort. Da hiermit die Ladung erschöpft ist, so wird:

$$\frac{z}{b}\left(\frac{1}{V_{,}}+\frac{1}{V_{,,}}+\ldots\frac{1}{V_{n}}\right)=\frac{z}{b}\left[\frac{1}{V}\right]=1$$

und hieraus:

$$z=\frac{b}{\left[\frac{1}{V}\right]}.$$

Der $n$te Zweig nimmt hierbei die Elektricitätsmenge

$$q_n=\frac{q}{V_n\left[\frac{1}{V}\right]}$$

auf.

Setzt man in Formel (I) den für z gefundenen Werth an die Stelle von bV, so erhält man die Formel für die

Digitized by Google

Wärmemenge an einer Stelle des Stammes in einem verzweigten Schliefsungsdrahte:

$$W = \frac{aV}{1 + \frac{b}{\left[\frac{1}{V}\right]}} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \text{II}$$

wo $\left[\frac{1}{V}\right]$ die Summe aller vorhandenen $\frac{1}{V}$ bedeutet.

Für die hier vorliegenden Versuche geht die Formel auf eben die Weise, wie oben Formel I, über in:

$$\theta = \frac{a}{1 + \frac{b}{\left[\frac{1}{V}\right]}},$$

wo θ die Anzeige des Thermometers für die Einheit der Ladung bedeutet. Setzt man ferner $v = bV$, so erhält man da $\left[\frac{1}{V}\right] = b\left[\frac{1}{v}\right]$, die zur Berechnung bequeme Formel:

$$\theta = 1{,}232 \frac{\left[\frac{1}{v}\right]}{\left[\frac{1}{v}\right] + 1}$$

In den zuletzt mitgetheilten Versuchen waren die Zweige 5 und 6 geschlossen. Es war gefunden worden:

$$\frac{1}{v_5} = 1{,}919$$

$$\frac{1}{v_6} = 3{,}219$$

daher $\left[\frac{1}{v}\right] = 5{,}138$ $\quad log\ 0{,}71079$

$\left[\frac{1}{v}\right] + 1 = 6{,}138$ $\quad log\ 0{,}78803$

$\quad\qud\quad\qud\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\qud\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\qud\quad\qud\quad\qud\quad\quad\qud\quad\qud\qud\qud\quad\qud\quad\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\qud\quad\qudmain Quoin.

Digitized by Google

ndgrain Quoin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

zögerungswerthen, in vollkommener Uebereinstimmung mit dem in Reihe 7 gefundenen Werthe. Bei den folgenden Beispielen werde ich von dieser einfachen Rechnung nur den Werth der Summe $\left[\frac{1}{\varphi}\right]$ angeben.

Reihe 8. Schliefsung durch einen Zweig (Platin).

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
8	6,6	6,4	6,2
9	7,9	7,9	7,8
10	8,8	9.2	9,6

$$\theta_8 = 0{,}386 \quad \frac{1}{\varphi_8} = 0{,}4563$$

Reihe 9. Schliefsung durch die Zweige 5 und 8.

8	14,5	14,2	14,0
9	17,0	17,7	17,7
10	21,6	21,7	21,8

$$\theta_9 = 0{,}874.$$

Zur Berechnung hat man

$$\frac{1}{\varphi_5} = 1{,}919$$

$$\frac{1}{\varphi_8} = 0{,}4563$$

$$\left[\frac{1}{\varphi}\right] = 2{,}375$$

womit $\theta = 0{,}8667$ gefunden wird.

Reihe 10. Schliefsung durch einen Zweig (Platin).

8	11,3	11,1	10,9
9	13,5	14,0	13,8
10	16,4	17,0	17,0

$$\theta_{10} = 0{,}683 \quad \frac{1}{\varphi_{10}} = 1{,}244$$

Reihe 11. Schliefsung durch die Zweige 5 und 10.

8	15,3	15,2	15,1
9	19,3	19,3	19,1
10	23,1	23,4	23,6

$$\theta_{11} = 0{,}946.$$

Digitized by Google

Zur Berechnung $\frac{1}{\varrho_5}=1{,}919$

$\frac{1}{\varrho_{10}}=1{,}244$

$\left[\frac{1}{\varrho}\right]=3{,}163$

und hieraus $\theta=0{,}9358$.

Reihe 12. Schliefsung durch einen Zweig (Platin).

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
8	13,2	13,1	13,0
9	16,0	16,2	16,4
10	19,9	20,1	20,5

$\theta_{12}=0{,}81 \quad \frac{1}{\varrho_{12}}=1{,}919.$

Dieser Zweig hatte absichtlich dieselbe Zusammensetzung, wie Zweig 5. Erwärmung und Verzögerungswerth sind eben so wie bei jenem Zweige gefunden worden.

Reihe 13. Schliefsung durch die beiden gleichen Zweige 5 und 12.

8	15,7	15,7	15,7
9	19,8	19,7	19,8
10	24,7	24,2	24,5

$\theta_{13}=0{,}979.$

Hier ist $\left[\frac{1}{\varrho}\right]=2\frac{1}{\varrho_{12}}=3{,}838$

und hiermit $\theta=0{,}9770$.

Reihe 14. Schliefsung durch einen Zweig (Platin).

8	8,5	8,3	8,3
9	10,3	10,4	10,5
10	12,7	12,7	12,9

$\theta_{14}=0{,}519 \quad \frac{1}{\varrho_{14}}=0{,}7279.$

Digitized by Google

Reihe 15. Schliefsung durch die Zweige 8 und 14.

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
8	10,5	10,8	10,7
9	13,8	13,6	13,5
10	16,5	16,5	16,9

$\theta_{15} = 0{,}667.$

Zur Berechnung $\frac{1}{v_8} = 0{,}4563$

$\frac{v}{v_{14}} = 0{,}7279$

$\left[\frac{1}{v}\right] = 1{,}184$

und hieraus $\theta = 0{,}6677.$

Reihe 16. Schliefsung durch einen Zweig (Eisen *rad.* 0,02995).

8	7,4	7,4	7,2
9	9,2	9,4	9,1
10	10,5	10,8	11,2

$\theta_{16} = 0{,}449 \quad \frac{1}{v_{16}} = 0{,}5734.$

Reihe 17. Schliefsung durch die drei Zweige 8, 14 und 16.

8	12,7	12,5	12,5
9	15,7	16,0	15,8
10	19,6	19,3	19,8

$\theta_{17} = 0{,}784.$

Aus den Werthen $\frac{1}{v_8} = 0{,}4563$

$\frac{1}{v_{14}} = 0{,}7279$

$\frac{1}{v_{16}} = 0{,}5734$

$\left[\frac{1}{v}\right] = 1{,}758$

findet man $\theta = 0{,}7851.$

Digitized by Google

Reihe 18. Schliefsung durch einen Zweig (Neusilber *rad.* 0,0424).

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
8	8,8	9,0	8,7
9	11,5	11,3	11,0
10	13,0	13,0	13,6

$$\theta_{18} = 0{,}546 \qquad \frac{1}{\varphi_{18}} = 0{,}7959.$$

Reihe 19. Schliefsung durch die Zweige 5 und 18.

8	14,7	14,4	14,4
9	17,8	18,6	18,2
10	22,7	22,2	22,5

$$\theta_{19} = 0{,}901.$$

Zur Berechnung

$$\frac{1}{\varphi_5} = 1{,}919$$

$$\frac{1}{\varphi_{18}} = 0{,}7959$$

$$\left[\frac{1}{\varphi}\right] = 2{,}715$$

$$\theta = 0{,}9001.$$

Reihe 20. Schliefsung durch einen Zweig (Kupfer *rad.* 0,0167).

8	10,4	10,3	10,1
9	13,3	13,0	12,8
10	15,0	15,0	15,8

$$\theta_{20} = 0{,}632 \qquad \frac{1}{\varphi_{20}} = 1{,}053.$$

Reihe 21. Schliefsung durch die Zweige 14 und 20.

8	13,2	13,2	12,8
9	16,4	16,6	16,2
10	19,2	19,5	20,0

$$\theta_{21} = 0{,}80.$$

Digitized by Google

Zur Berechnung $\frac{1}{\varrho_{14}} = 0{,}7279$

$\frac{1}{\varrho_{20}} = 1{,}053$

$\left[\frac{1}{\varrho}\right] = 1{,}781$

woraus $\theta = 0{,}7887$ gefunden wird:

In der folgenden Tafel sind die für die Einheit der Ladung ermittelten Werthe der Erwärmung mit den nach der Formel II berechneten zur Vergleichung zusammengestellt:

Reihe.	Erwärmungen im Stamme		Differenz in Theilen des berechneten Werthes.
	nach Formel II berechnet.	beobachtet.	
7	1,03	1,03	0
9	0,867	0,874	+0,008
11	0,936	0,946	+0,010
13	0,977	0,979	+0,002
15	0,668	0,667	—0,001
17	0,785	0,784	—0,001
19	0,900	0,901	+0,001
21	0,789	0,800	+0,014

Die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten erscheint sehr grofs, wenn man erwägt, dafs die letzteren aus nur sechs Beobachtungen resultiren. Von der etwas gröfseren Differenz in Reihe 21 wird weiter unten die Rede seyn. Die Formel II hat sich daher bei allen angestellten Versuchen vollständig bewährt.

2) Erwärmung in einem Zweige des Schliefsungsbogens.

Die Wärmemenge, die in einem continuirlichen Stücke des Stammes durch die Entladung frei wird, hängt nach der Formel II ab von dem Verzögerungswerthe des untersuchten Stückes, von der Zeit in der die Batterie entla-

Digitized by Google

laden wird und von der in der constanten Batterie angehäuften Elektricitätsmenge. Geht man von einer Stelle des Stammes zu einer andern über, so ändert sich die Wärmemenge im Verhältnisse des veränderten Verzögerungswerthes, da offenbar die Zeit der Entladung dieselbe bleibt, wie früher, und eine eben so grofse Menge von Elektricität durch die untersuchte Stelle entladen wird. Diefs ist aber nicht mehr der Fall, wenn man zu einer Stelle eines Zweiges übergeht, da nach der früheren Auseinandersetzung ein Zweig nur einen Theil der in der Batterie angehäuften Elektricitätsmenge aufnimmt. Wir haben gefunden, dafs ein Zweig, dessen Verzögerungswerth V_n ist, von der in der Batterie vorhandenen Elektricitätsmenge q nur $\frac{q}{V_n\left[\frac{1}{V}\right]}$ enthält, wo $\left[\frac{1}{V}\right]$, wie früher, die Summe der reciproken Werthe der Verzögerungswerthe aller Zweige bedeutet. Setzt man daher diesen Ausdruck an die Stelle von q in die Formel II ein, die für die Erwärmung im Stammdrahte gilt, so erhält man den Ausdruck für die Wärmemenge in einem beliebigen Zweige. Es bezeichne W_n die Wärmemenge, die an einer Stelle des Zweiges, dessen Verzögerungswerth V_n ist, erregt wird; die erwähnte Substitution giebt:

$$W_n = \frac{a\mathrm{V}}{1+\frac{b}{\left[\frac{1}{V}\right]}} \cdot \frac{q^2}{sV_n^2\left[\frac{1}{V}\right]^2}$$

oder:

$$W_n = \frac{a\mathrm{V}\frac{1}{V_n^2}}{\left[\frac{1}{V}\right]\left(\left[\frac{1}{V}\right]+b\right)} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \ldots\ldots\ldots \text{III}$$

Hat man schon die Wärmemenge W an einer gleich

Digitized by Google

werthigen Stelle im Stamme berechnet, so hat man einfacher aus II und III:

$$W_n = W\left(\frac{\frac{1}{V_n}}{\left[\frac{1}{V}\right]}\right)^2$$

Ich werde diese Abkürzung nicht benutzen, um bei vollständiger Ausführung der Rechnung eine Controle für die früheren Rechnungen zu erhalten. Die Formel III wird für die anzuführenden Versuche so eingerichtet, dafs sie die Erwärmung des constanten Thermometers für Einheit der Ladung angiebt. Setzt man dann wieder $bV = v$, so kommt:

$$\theta_n = \frac{1{,}232\,\frac{1}{v_n^2}}{\left[\frac{1}{v}\right]\left(\left[\frac{1}{v}\right]+1\right)}.$$

Es ist oben bemerkt worden, dafs jedesmal in einen der gleichzeitig geschlossenen Zweige ein Platindraht von 60 Lin. Länge mit denselben Verbindungsstücken einging, die am Thermometer gebraucht werden. Das Thermometer wurde jetzt aus dem Stamme entfernt und an die Stelle jenes Platindrahts in einen Zweig eingesetzt, die Lücke im Stamme aber durch eine gleichwerthige Drahtverbindung ausgefüllt. Es mufsten jetzt, der geringeren Erwärmung wegen, zuweilen stärkere Elektricitätsmengen als früher angewandt werden.

Reihe 22. Erwärmung im Zweige 14 bei der Schliefsung von 14, 8 und 16.

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
10	3,5	3,6	3,5
12	5,0	4,9	5,0
14	6,3	6,8	6,8

$$\theta_{22} = 0{,}138.$$

Digitized by Google

Nach der aufgeführten Formel wird θ folgendermafsen berechnet:

$$\frac{1}{v_{14}} = 0{,}7279 \qquad \frac{1}{v_{14}} + \frac{1}{v_8} + \frac{1}{v_{16}} = \left[\frac{1}{v}\right] = 1{,}758 \quad lg\ 0{,}24502$$

$$\left[\frac{1}{v}\right] + 1 = 2{,}758 \quad lg\ 0{,}44059$$

$$0{,}68561$$

$$2\,lg\ 0{,}7279 = 9{,}72414$$

$$lg\ 1{,}232 = 0{,}09048$$

$$9{,}81462 \qquad 9{,}81462$$

$$lg\ \theta_{22}\ 9{,}12901 \quad n.\ 0{,}135$$

Reihe 23. Erwärmung im Zweige 5 bei Schliefsung von 5 und 8.

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
8	8,9	8,8	8,5
9	10,4	10,8	10,7
10	12,6	13,0	13,2

$\theta_{23} = 0{,}53.$

Zur Berechnung sind die Werthe gegeben:

$$\frac{1}{v_5} = 1{,}919 \qquad \left[\frac{1}{v}\right] = 2{,}375,$$

wonach $\theta = 0{,}566.$

Reihe 24. Erwärmung im Zweige 5 bei Schliefsung der gleichen Zweige 5 und 12.

8	4,0	4,2	4,0
9	5,0	5,0	5,0
10	6,0	6,0	6,2

$\theta_{24} = 0{,}247.$

Zur Berechnung $\frac{1}{v_5} = 1{,}919 \qquad \left[\frac{1}{v}\right] = 3{,}838$

und hiermit $\theta = 0{,}244$

Digitized by Google

Reihe 25. Erwärmung im Zweige 5 bei Schliefsung von 5 und 18.

Elektricitätsmenge.	Erwärmungen beobachtet.		berechnet.
8	6,8	6,6	6,6
9	8,6	8,4	8,3
10	9,8	10,0	10,2

$\theta_{25} = 0{,}41.$

Zur Berechnung $\frac{1}{\varrho_5} = 1{,}919$ $\left[\frac{1}{}\right] = 2{,}715,$

daraus $\theta = 0{,}450.$

Reihe 26. Erwärmung im Zweige 5 bei Schliefsung von 5 und 6.

12	6,1	6,2	5,6
14	7,5	7,7	7,6
16	9,4	9,7	9,9

$\theta_{25} = 0{,}155.$

$\frac{1}{\varrho_5} = 1{,}919$ $\left[\frac{1}{\varrho}\right] = 5{,}138,$ daraus $\theta = 0{,}144.$

Reihe 27. Erwärmung im Zweige 5 bei Schliefsung von 5 und 10.

8	5,6	5,4	5,2
9	6,5	6,4	6,6
10	7,7	7,9	8,1

$\theta_{27} = 0{,}325.$

$\frac{1}{\varrho_5} = 1{,}919$ $\left[\frac{1}{\varrho}\right] = 3{,}163,$ daraus $\theta = 0{,}344.$

Reihe 28. Erwärmung im Zweige 14 bei Schliefsung von 14 und 8.

8	4,3	4,3	4,1
9	4,9	5,1	5,1
10	6,2	6,3	6,4

$\theta_{28} = 0{,}255.$

$\frac{1}{\varrho_{14}} = 0{,}7279$ $\left[\frac{1}{\varrho}\right] = 1{,}184,$ daraus $\theta = 0{,}252.$

In der folgenden Tafel sind die nach Formel III berechneten Werthe der Erwärmung in den Zweigen mit den beobachteten Werthen zusammengestellt:

Digitized by Google

Reihe.	Erwärmung in einem Zweige nach Formel III berechnet.	Erwärmung in einem Zweige beobachtet.	Differenz in Theilen des berechneten Werthes.
22	0,135	0,138	+0,022
23	0,566	0,53	—0,064
24	0,244	0,247	+0,012
25	0,45	0,41	—0,089
26	0,144	0,155	+0,076
27	0,344	0,325	—0,055
28	0,252	0,255	—0,011

Bei dem grofsen Einflusse, den hier die der Rechnung zu Grunde gelegten Werthe auf das Resultat derselben haben, und der Schwierigkeit, kleine Werthe von θ genau zu erhalten, erscheint die in der Tafel ersichtliche Uebereinstimmung genügend, die Gültigkeit der aufgestellten Formel zu zeigen. Wir haben dieselbe für den Ausdruck der Erwärmung in den Zweigen zu nehmen, welche durch die Theilung des Entladungsstromes hervorgebracht wird. Aber es ist zu bemerken, dafs diese Hauptwirkung des Entladungsstromes durch eine secundäre Wirkung desselben modificirt werden kann. Es ist bei galvanischen Entladungen entdeckt und von Dove bei der Entladung der elektrischen Batterie nachgewiesen worden [1]), dafs, wenn ein Theil des Schliefsungsbogens durch eine Nebenleitung geschlossen wird, in jenem Theile ein Nebenstrom erregt wird, der mit dem Hauptstrome gleiche Richtung hat und seinen Kreislauf durch die Nebenleitung vollendet. In einem verzweigten Schliefsungsdrahte kann jeder Zweig als die Nebenschliefsung eines andern Zweiges betrachtet werden. Bei zwei Zweigen haben wir also drei Ströme in jedem Zweige zu betrachten: den Entladungsstrom, den in dem Zweige erregten Nebenstrom, der mit jenem gleiche Richtung hat, und den nur fortgeleiteten, in dem andern Zweige erregten Nebenstrom, der in entgegen-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LIV S. 322.

Digitized by Google

gesetzter Richtung läuft. Auf die Differenz der beiden Nebenströme kommt es an, ob die durch den Hauptstrom allein erregte Erwärmung unverändert, vergröfsert oder vermindert beobachtet wird. Vergröfsert kann die Erwärmung in einem Zweige werden, wenn der mit dem Hauptstrome gleichlaufende Nebenstrom das Uebergewicht hat, verringert, wenn es der entgegenlaufende Strom ist, da dieser den Fortgang des Hauptstromes hemmen mufs. Es würde hiernach scheinen, als ob eine Verringerung der normalen Erwärmung in dem einen Zweige, eine Vergröfserung derselben in dem andern Zweige nothwendig bedingte. Diefs ist aber nicht der Fall. Ich habe in früheren Untersuchungen gezeigt [1]), dafs ein Nebenstrom auf den ihn erregenden Hauptstrom hindernd zurückwirkt und denselben unter gewissen Verhältnissen in bedeutendem Maafse zu verzögern im Stande ist. So habe ich am angeführten Orte einen Fall mitgetheilt, wo die durch den Hauptstrom hervorgebrachte Erwärmung durch Wirkung des von ihm erregten Nebenstromes von 100 auf 14 herabgedrückt worden ist. Und zwar wurde dieser Effect nicht durch einen starken, sondern durch einen verhältnifsmäfsig schwachen Nebenstrom hervorgebracht. Es kann also der Fall eintreten, dafs in dem einen Zweige die Erwärmung durch zusammengesetzte Wirkung des Hauptstromes und des ihm gleichgerichteten Nebenstromes geringer ausfällt als der Hauptstrom allein sie geben würde, während in dem andern Zweige ein gleicher Erfolg durch den Hauptstrom und den ihm entgegenlaufenden Nebenstrom erreicht wird. Die secundären Wirkungen des Hauptstromes, welche die Erwärmung in den Zweigen modificiren, werden im Allgemeinen auch auf die Erwärmung im Stammdrahte Einfluss haben; da diese letzte aber von den Vorgängen in allen Zweigen zugleich abhängt, so können Fälle gedacht werden, in welchen die Erwärmung in den Zwei-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLIX S. 393; Bd. LI S. 177.

Digitized by Google

gen wesentlich von der normalen abweicht, während dieselbe im Stamme keine merkliche Aenderung erhält. Ich habe diese sehr complicirten Störungen des Entladungsstromes in einem verzweigten Drahte, die schwerlich jemals unter allgemein gültige Gesetze zu bringen seyn möchten, nicht unerwähnt lassen wollen, weil ich glaube, dafs viele der auffallenden Resultate, die Knochenhauer in den zu Anfange angeführten Abhandlungen mitgetheilt hat, durch dieselben erklärlich werden. Um diesen Störungen zu entgehen und das Gesetz der Theilung des Entladungsstromes möglichst rein zu erhalten, hatte ich mich aus früheren Versuchen [1]) zu erinnern, dafs die Stärke eines Nebenstromes wesentlich von der wirklichen Länge des Hauptdrahtes abhängt, an dem die Nebenleitung angebracht ist. Ich habe mich deshalb in der vorliegenden Untersuchung nur kurzer Zweige bedient (der längste mafs etwa 2 Fufs), die, um beträchtliche Verzögerungswerthe zu geben, sehr dünn genommen werden mufsten. Hier hat man aber die Vorsicht anzuwenden, sich keiner starken elektrischen Entladungen zu bedienen, da sonst eine neue Störung der normalen Wirkung eintritt, die unabhängig von der Verzweigung ist. Es ist oben (Reihe 21) die Schliefsung der Zweige 14 und 20 gebraucht worden, wo der Zweig 20 einen Kupferdraht von aufserordentlicher Dünne (*rad.* 0,0167) enthielt. Die Erwärmung im Stamme, bei deren Untersuchung die höchste in der Batterie angehäufte Elektricitätsmenge 10 betrug, ergab sich, wie oben angeführt ist, noch in ziemlicher Uebereinstimmung mit der Formel. Als ich aber bei derselben Schliefsung die Erwärmung im Zweige 14 untersuchte, und hier, um hinlänglich genaue Werthe zu erhalten, bis zur Elektricitätsmenge 16 fortgehen mufste, fand ich für die Einheit der Ladung die Erwärmung 0,155, die nach der Formel 0,132 hätte seyn müssen. Ich hatte indefs bemerkt, dafs

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLVII S. 72.

Digitized by Google

bei jeder Entladung der Batterie der Kupferdraht auf das Heftigste erschüttert wurde, und da ich in einer späteren Abhandlung die Bedingungen zu entwickeln gedenke, unter welchen dünne Drähte starke Entladungen fortpflanzen, so habe ich diese Versuchsreihe hier unterdrücken zu müssen geglaubt.

3) Allgemeine Formeln über die Wärmeerregung im Schliefsungsbogen.

Meine gesammten Versuche über die Erwärmung des Schliefsungsbogens der elektrischen Batterie haben jetzt drei einfache Formeln geliefert, die ich der Uebersicht wegen hier schliefslich zusammenstelle.

Wärmemenge an einer continuirlichen Stelle:

eines einfachen Schliefsungsbogens

$$W = \frac{aV}{1+bV} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{I}$$

des Stammes an einem verzweigten Bogen

$$W = \frac{aV}{1+\frac{b}{\left[\frac{1}{V}\right]}} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{II}$$

eines Zweiges dessen Verzögerungswerth V_n ist

$$W_n = \frac{aV\frac{1}{V_n^2}}{\left[\frac{1}{V}\right]\left(\left[\frac{1}{V}\right]+b\right)} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \ldots\ldots\ldots \text{III}$$

q bedeutet die angewandte Elektricitätsmenge, s die Gröfse der Fläche auf der sie angehäuft worden, mit a und b sind Constanten bezeichnet, die nach vorläufigen Versuchen aus den Formeln selbst bestimmt werden. V hängt von Stoff und Dimensionen des Drahtes ab, dessen Wärme untersucht wird, V in gleicher Weise von dem Drahte, der zu einem constanten Schliefsungsbogen hinzugesetzt wird. Jede dieser letzten Gröfsen ist $= \frac{lx}{r^2}$, dem Producte aus der Länge des Drahtes in eine von

Digitized by Google

seinem Stoffe abhängige Constante (die Verzögerungskraft; Annalen, Bd. 45 S. 19), dividirt durch das Quadrat seines Halbmessers. $\left[\frac{1}{V}\right]$ bedeutet die Summe aller $\frac{1}{V}$ von Drähten, die in Form von Zweigen neben einander im Schliefsungsbogen liegen. Die Formel I erscheint als specieller Fall der zweiten oder dritten Formel, da ein einfacher Schliefsungsdraht als ein Stammdraht mit nur einem Zweige betrachtet werden kann, in welchem Falle die Summe $\left[\frac{1}{V}\right]$ in $\frac{1}{V}$ übergeht.

Diese Formeln sind empirisch gefunden, und man hat sich zu hüten, ihnen eine gröfsere Ausdehnung zu geben, als die ihnen zu Grunde liegenden Versuche erlauben. Da ich überall nur die Erwärmung von continuirlich fortlaufenden Drähten untersucht habe, so können die Formeln nichts über die Erwärmung von Metallstücken lehren, die durch irgend welche Verbindungsmittel (Löthungen, Schrauben) zu einem Ganzen verbunden sind. Der Verzögerungswerth V darf nur auf einen *continuirlichen* Draht bezogen werden. Uebersieht man diese Bedingung, so läfst sich aus den Formeln die interessante Folgerung ziehen, dafs die gesammte, durch eine Entladung erregte Wärmemenge im Schliefsungsbogen unabhängig von der Beschaffenheit des Bogens ist. Vorsselman de Heer hat schon vor längerer Zeit aus der ersten Formel diese Folgerung gezogen, gegen die ich aber, da sie als durch meine Versuche bewiesen dargestellt war, mich in eigenen Artikeln [1]) verwahren zu müssen geglaubt habe. Ganz vor Kurzem hat Knochenhauer die Bemerkung de Heer's reproducirt [2]), ohne die Versuche beigebracht zu haben, die durchaus nöthig sind, derselben einen mehr als precären Werth zu geben.

1) Poggend. Ann. Bd. XLVIII S. 320. Repert. d. Phys. Bd. VI S. 202.
2) Ebendaselbst, Bd. LXII S. 364.

Digitized by Google

II. *Ueber elektrische Abbildungen und Thermographien; von E. Knorr.*

III. Artikel [1]).

Noch weit früher, als mir Hrn. Dr. Waidele's Versuche bekannt wurden, hatte ich bemerkt, dafs sehr eben geschliffene gravirte Kupferplatten von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser auf sorgfältig und möglichst ohne Streifen geschliffenen Kupfer- oder Silberflächen keine eigentlichen Bilder, sondern nur Flecke gaben, wenn sie mit diesen Flächen in möglichst inniger Berührung waren, während mit denselben Platten und Flächen die Bilder sich leicht und stark erzeugten, wenn Körper und Flächen durch zwischen geschobene, sehr dünne und schmale Stanniol- oder Glimmerblättchen von einander entfernt gehalten wurden; diefs blieb so, mochten nun die Versuche bei 10° R. oder bei 18° R. angestellt werden, und die Berührung 3 oder 20 Stunden dauern. In diesem Punkte trafen die elektrischen Bilder wieder mit den Moser'schen zusammen; hafteten nach einem Versuch Körper, Glimmer und Platte so stark an einander, dafs letztere mit dem ersteren in die Höhe gehoben werden konnten, ohne sich durch ihre eigene Schwere vom ersteren zu trennen, und war noch eine bemerkbare Kraft nöthig, um diese Trennung zu bewirken, so liefs sich durch den Hauch kein elektrisches Bild erkennen, obgleich man nach der Stärke und Zahl der Entladungen ein starkes Bild zu erwarten berechtigt war. Diese Versuche gelingen nicht leicht.

Unter denen so eben für Moser'sche Bilder erwähnten Verhältnissen gelangen mir zwar jederzeit Wärmebilder, jedoch waren dieselben mit seltener Ausnahme

1) Der zweite findet sich in diesen Annalen, Bd. 62 S. 464, der erste in Bd. 61 S. 569.

Digitized by Google

immer viel schwächer, als wenn zwischen Platte und Körper noch ein sehr geringer Abstand bemerkbar war.

Hiernach und nach dem was schon im zweiten Artikel bemerkt wurde, schien also der Zutritt, oder wenigstens das Vorhandenseyn einer reinen atmosphärischen Luft zwischen Platte und Körper Erfordernifs zur Erzeugung sowohl eines Moser'schen als auch eines elektrischen und Wärmebildes. Um diefs weiter zu untersuchen, wurden zunächst folgende Versuche angestellt.

Fünf Platin- und fünf Goldmünzen, welche sorgfältig gereinigt worden waren, wurden auf zwei Silberplatten gebracht, welche auf dem horizontalen Boden eines Porcellangefäfses lagen, dann wurde destillirtes, vorher noch ausgekochtes Wasser darauf gegossen, und so die Münzen mit den Platten 20 Stunden in Berührung gelassen. Es war so der freie Zutritt der atmosphärischen Luft abgeschlossen und nur diejenige Luft zurückgelassen worden, welche sich wegen der Ungleichheit der Oberflächen zwischen Platten und Münzen halten konnte; das Wasser war nicht in diese Zwischenräume gedrungen. Der Erfolg war, dafs sämmtliche zehn Münzen Bilder gegeben hatten, die leicht durch den Hauch erkennbar waren. Nachdem Platten und Münzen wieder getrocknet und abgeputzt worden waren, wurde der Versuch so wiederholt, dafs erst das Wasser über die Platten gegossen und dann die Münzen nafs unter Wasser darauf gelegt wurden; alle Münzen hatten hier in 20 Stunden kein erkennbares Bild gegeben.

Ich schritt jetzt zu Versuchen mit Hülfe der Luftpumpe. Da ich nicht gleich eine brauchbare Stopfbüchse zur Hand hatte, so wurden zunächst die Versuche auf folgende Weise angestellt. Platten und Körper wurden auf dem Teller der Luftpumpe, zuweilen vom Erdboden elektrisch isolirt, zuweilen mit demselben in leitender Verbindung, auf einander gebracht, die Glocke aufgesetzt und nun die Luft verdünnt. Zu einer Reihe von

Digitized by Google

Versuchen bediente ich mich einer Hahnluftpumpe von etwas colossalen Dimensionen; diese hat einen eigenen Mechanismus zur Steurung der Hähne, und wirkt mit demselben bis auf $\frac{1}{2}$ Linie Quecksilberhöhe, ohne diesen Mechanismus aber, wenn die Hähne mit der Hand gestellt werden, bis auf $\frac{1}{4}$ Linie. Bei der Gröfse der angewandten Glocke konnte jederzeit in 5 bis 10 Minuten die ganze Operation so weit geendigt seyn, dafs der Luftdruck bis auf $1\frac{1}{2}$ Lin. oder 1 Lin. herabgebracht worden, wieder Luft in die Glocke gelassen und die Körper von den Platten genommen waren; die Dauer der Berührung zwischen letzteren konnte also auf dieses Minimum gebracht werden. Wurden nun zu den Versuchen Platten gewählt, die durch Behandlung mit Kalk sehr empfindlich gemacht worden waren, und verfuhr man wie eben angedeutet wurde, so zeigten sich immer sehr kräftige Bilder, aber Körper und Platten fühlten sich bei der Herausnahme aus der Pumpe auch stets ziemlich kalt an, besonders die Platten. Das Bild, was sich in einer so kurzen Zeit erzeugte, erschien nicht gestört, wenn Körper und Platten einige Stunden bei dem angegebenen Luftdruck in Berührung gelassen wurden.

Anders zeigten sich die Resultate, wenn zu den Versuchen solche Platten gewählt wurden, die hinreichend unempfindlich waren, um bei freiem Zutritt der Luft erst nach 3 Stunden ein Bild zu geben, was durch Joddämpfe sichtbar wurde. Blieben Körper und Platten bei einem Luftdruck von 1 und 2 Lin. 24 Stunden in Berührung, so entstand kein eigentliches Bild, sondern nur Flecke, die der Gröfse desjenigen Theils der Oberfläche des Körpers entsprachen, welcher der Platte gegenüber gewesen war. Wenn diese Fläche an Gröfse die Platte übertraf, welche das Bild erhalten sollte, so liefs sich auf letzterer nichts erkennen. Eine Vermehrung des Luftdrucks bis 5 Lin. brachte keine deutlich bemerkbare Veränderung in den Resultaten hervor, doch glaubte ich bei die-

Digitized by Google

sem Luftdruck öfter ein begonnenes sehr unbestimmtes Bild zu erkennen, doch ohne darüber ganz gewifs zu werden.

Die Versuche wurden angestellt:

1) mit zwei gravirten Kupferplatten, mit jeder fünf Mal;
2) mit zwei Kupfer- und drei Silbermünzen, fünf Mal;
3) mit einem Fläschchen, einem Stahlstempel und einem Jaspispetschaft, fünf Mal.

Es hätten sich demnach funfzig Bilder zeigen sollen, von denen kein einziges wirklich sichtbar wurde. Zwei Mal wurden die Münzen stark erwärmt auf die Platte gebracht.

Ich bemerkte noch, dafs sämmtliche Körper, welche nur mit täglichen Unterbrechungen von einigen Minuten fünf Mal 24 Stunden unter der Glocke der Luftpumpe gehalten worden waren, bei gewöhnlichen Versuchen Moser'sche Bilder sowohl als Wärmebilder schwieriger und schwächer als früher ergaben; erst nachdem sie einige Tage mit Glasglocken bedeckt in der Luft gestanden hatten, gelangen die gewöhnlichen Versuche gut.

Eine der gravirten Kupferplatten gab, nachdem sie aus der Luftpumpe genommen worden war, ein Wärmebild, zwar schwach, jedoch deutlich erkennbar; als ich hiernach aber auf einer empfindlichen Kupferplatte ein Moser'sches Bild verfertigen wollte, erhielt ich selbst nach 24 Stunden kein erkennbares Resultat. Ich bedeckte nun die gravirte Platte mit Trippel, welcher lange an der Luft gelegen hatte, liefs sie so $\frac{1}{2}$ Stunde liegen, und erhielt hernach auf Kupfer in $\frac{3}{4}$ Stunden ein gutes kräftiges Bild. Es wurde sogleich ein zweiter Versuch gemacht, ohne die Platte nochmals mit Trippel zu bedecken, es zeigte sich nach $\frac{3}{4}$ Stunden ebenfalls ein Bild, jedoch weit schwächer als das erste; ein dritter Versuch schlug ganz fehl. Das Aussehen der beiden Bilder war der Art, dafs ich sie für solche hielt, an welchen Feuchtigkeit den gröfsten Antheil hat.

Digitized by Google

Nach diesen Versuchen schritt ich zu anderen mit Anwendung einer Stopfbüchse, so dafs der abzubildende Körper während der Exantlirung nicht mit der Platte in Berührung war, sondern erst eine beliebige Zeit nachher auf die Platte herabgelassen wurde. Es wurden zu den Versuchen unter der Luftpumpe nur solche Platten gewählt, die mit dem Körper, welcher unter der Pumpe angewendet werden sollte, unmittelbar vorher in weniger als 1 Stunde ein kräftiges, durch den Hauch gut sichtbares Bild gegeben hatten. Zugleich wurden immer mit wenigstens vier Körpern auf zwei Platten, die mit denen unter der Luftpumpe gleich behandelt worden waren, correspondirende Versuche angestellt, die alle ohne Ausnahme kräftige, leicht durch den Hauch sichtbare Bilder gaben. Die letzteren Versuche mit der Luftpumpe führe ich hier einzeln auf, wie sie in meinem Journale aufgezeichnet sind.

Digitized by Google

No.	Luftdruck.	Zeitdauer zwischen Vollend. des Auspump. u. d. Aufsetzens d. Körpers.	Zeitdauer der Berührung.	Körper.	Platte.	Resultat.
1	10 Linien nach 3 St. 18 Linien	1 Minute	3 Stund.	Stahlstempel	Kupfer	Fleck, kein Bild, weder durch den Hauch, noch durch Jod.
2	5 -	1 -	17 -	ders.	desgl.	wie vorher, Fleck negativ mit schwacher Condensirung des Jods, rund herum ein sehr schwacher, sich allmälig verlierender lichter Ring, der stärker hervortrat, wenn man die jodirte Platte behauchte.
3	2 -	1 -	3 -	ders.	desgl.	Fleck, viel schwächer als im vorhergehenden Versuch, sonst dieselbe Erscheinung.
4	3 -	1 -	2 -	ders.	desgl.	ganz wie No. 3.
5	3 -	1 -	15 -	ders.	Silber	schwacher Fleck.
6	3 -	1 -	15 -	grav. Kupfer	Kupfer	schwacher Fleck.
7	8 -	2 Stund.	2 -	desgl.	desgl.	durch Jod kaum bemerkbarer Fleck, der etwas deutlicher hervortrat, wenn man auf das Jod hauchte
8	8 -	2 -	14 -	desgl.	desgl.	durch den Hauch kaum erkennbarer Fleck, durch Jod negativer Fleck, der im Innern unrein erschien, was sich aber als äufserst schwaches Bild erkennen liefs, wenn man die jodirte Platte behauchte.
9	7 -	1½ -	2 -	desgl.	desgl.	d. d. Hauch nichts, durch Jod kaum wahrnehmbarer Fleck.
10	5 -	2 -	17 -	desgl.	desgl.	negativer Fleck.

Digitized by Google

No.	Luftdruck.	Zeitdauer zwischen Vollend. des Auspump. u. d. Aufsetzens d. Körpers	Zeitdauer der Berührung.	Körper.	Platte.	Resultat.
11	5 Linien	$1\frac{1}{2}$ Stunde	4 Stund.	grav. Kupfer	Kupfer	wie bei No. 9.
12	5 -	$1\frac{1}{2}$ -	18 -	desgl.	desgl.	kaum ein Fleck.
13	5 -	$\frac{1}{2}$ -	16 -	desgl.	geschl. Tafelgl. auf d. Rückseite geschwärzt	bei dem ersten leisen Hauch schönes, ganz ausgeprägtes Bild, welches allmälig schwächer wurde; nach dem fünften Hauch liefsen sich nur noch schwache Spuren des Bildes erkennen. Als das Glas 10 Minuten in der Luft gelegen hatte, war jede Spur eines Bildes verschwunden. Vorher hatte die Glastafel mit demselben Körper in der Luft in 4 Stunden sehr schöne dauerhafte Bilder gegeben.
14	5 -	$1\frac{1}{2}$ -	4 -	desgl.	dieselbe	nichts.
15	5 -	$1\frac{1}{2}$ -	17 -	desgl.	dieselbe	nichts.
16	5 -	$1\frac{1}{2}$ -	4 -	desgl.	dieselbe	nichts.
17	5 -	$1\frac{1}{2}$ -	4 -	geschn. Bergkr.	Kupfer	schwacher Fleck.
18	8 -	1 -	13 -	desgl.	desgl.	desgl.
19	5 -	$1\frac{1}{2}$ -	4 -	desgl.	geschl. Glastaf.	nichts.
20	5 -	$1\frac{1}{2}$ -	15 -	desgl.	desgl.	nichts.
21	5 -	2 -	4 -	desgl.	Kupfer	nichts.
22	5 -	5 -	12 -	desgl.	desgl.	nichts.
23	5 -	5 -	19 -	desgl.	desgl.	die Platte war absichtlich mit einer nicht mehr ganz reinen Sammtfeile geputzt worden; beim Behauchen ein sehr schwaches Bild, die Jodirung gab nur einen Fleck.
24	5 -	4 -	23 -	desgl.	desgl.	nichts.

Digitized by Google

No.	Luftdruck.	Zeitdauer zwischen Vollend. des Auspump. u. d. Aufsetzens d. Körpers.	Zeitdauer der Berührung.	Körper.	Platte.	Resultat.
25	5 Linien	2 Stund.	2 Stund.	geschn. Bergkr.	Kupfer	nichts.
26	5 -	4 -	21 -	desgl.	desgl.	kaum bemerkbarer Fleck.
27	2 Zoll	2 -	3 -	desgl.	desgl.	desgl.
28	4 -	1½ -	4 -	grav. Kupfer	desgl.	gutes Bild bei leisem Hauch, schlecht sichtbar nach der Jodirung.
29	1 -	2 -	3 -	Bergkrystall	desgl.	*Es war unter der Glocke ein Gefäfs mit Wasser gesetzt worden.* Ein schwaches, sehr verwischtes Bild war schon ohne Condensirung von Dämpfen sichtbar, es schied sich durch gelbliche Färbung von dem Grund der Platte ab. Das Bild wurde durch Jodirung der Platte zwar stärker sichtbar, blieb aber verwischt.
30	1 -	2 -	17 -	desgl.	desgl.	wie vorher; das Bild stärker, aber eben so verwischt.

Digitized by Google

Nach diesen Versuchen erscheint also das Vorhandenseyn atmosphärischer Luft von einer gewissen Spannung zwischen Platten und Körper nöthig zur Erzeugung eines wirklichen Moser'schen Bildes, und ich halte mich durch dieselben für berechtigt der Behauptung des Hrn. Karsten, dafs Thermographien, selbst wenn unzweifelhaft dargethan wäre, dafs sie Oxydationen seyen, nichts mit Moser'schen Bildern gemein haben, zu widersprechen; im Gegentheil würde letzterer Umstand, wenn er erwiesen wäre, gerade dafür sprechen, dafs Thermographien eine höhere Bildungsstufe Moser'scher Bilder seyen. Die letzteren Versuche sprechen aber auch sehr für die Richtigkeit der Ansicht Dr. Waidele's, und fallen im Resultate mit dessen sechstem Versuch zusammen, Annalen, Bd. 59 S. 266. Ich mufs jedoch zu diesem Versuch bemerken, dafs die, nach Dr. Waidele, rein präparirten Platten, meinen Erfahrungen nach, nur zu den unempfindlichen gehören. Bilder erhält man auf ihnen wohl, aber nicht nach einer Stunde, wenn man mit sorgfältig gereinigten Körpern operirt; selbst nach 12 bis 20 Stunden zeigten sich die Bilder noch sehr schwach, und wurden durch Condensirung von Quecksilberdämpfen schwer sichtbar. Dasselbe zeigte sich bei Silberplatten, welche nach Daguerre's Verfahren abgesotten worden waren; zwei Kupferplatten, auf welche ich wiederholt dasselbe Verfahren anwandte, zeigten nach dem Sieden stets eine Veränderung der Farbe; sechs Versuche, die ich mit denselben anstellte, waren ganz vergeblich, es zeigten sich nach 20 Stunden nicht einmal bemerkbare Flecke.

Fasse ich nun alle Erscheinungen zusammen, die mir in Beziehung auf den hier besprochenen Gegenstand bis jetzt theils aus eigener Anschauung, theils aus den Aufsätzen anderer Physiker bekannt geworden sind, so mufs ich für jetzt der Ansicht seyn, dafs dieselben der gröfsten Anzahl nach am einfachsten sich durch Annahme folgender Sätze erklären lassen:

Digitized by Google

Bilder, sowohl erster als zweiter Ordnung, können entstehen,

1) durch stellenweise ungleiche Verdunstung oder Uebertragung fremdartiger, an den Körpern oder Platten [1]) adhärirender Substanzen, die hierdurch entweder von den Körpern auf die Platten, oder umgekehrt, stellenweise ungleich übergehen. Adhäriren diese Substanzen anfänglich, oder nach ihrer Condensirung nur einfach an der Platte, so erhält man in der Regel nur ein Bild erster Ordnung; können sich aber dieselben mit der Platte chemisch verbinden, so erhält man ein Bild zweiter Ordnung, entweder schon bei niedriger oder erst bei erhöhter Temperatur, je nachdem die eine oder die andere der Verbindung günstig ist.

2) Durch ungleiche Absorbirung von Gasen oder Dünsten von Seiten der Platte auf Kosten des Körpers, oder umgekehrt, oder durch eine solche Absorbirung aus der Umgebung, wenn die Gleichförmigkeit derselben gehindert wird. Eine solche ungleichförmige Absorption kann bedingt werden durch elektrische Wirkungen, oder durch den Einfluſs der Wärme, gemäſs denen darüber bekannten Erfahrungen, die hier zu wiederholen überflüssig ist. Je nach der Stärke dieser Wirkungen und Einflüsse gelangt man zu Bildern erster oder zweiter Ordnung, wobei jedoch wieder in Betracht kommt, ob chemische Verbindung oder Veränderung eintritt, oder nicht.

Ob das Licht den Ursachen beizuzählen sey, welche eine ungleiche Absorbirung von Gasen bewirken kann, scheint mir, nach meinen eigenen Versuchen, zweifelhaft. Ich habe auf reinen Silberflächen während der hier so lange hellen Sommertage, nachdem die Platten

1) Unter der Benennung „Platten" werden hier überhaupt Flächen verstanden, auf welchen das Bild entstehen soll.

Digitized by Google

von 20 Minuten bis 72 Stunden in der Camera obscura gestanden hatten, keine Spur eines Bildes erkennen können. Es ist bei diesen Versuchen aber eine Vorsicht nöthig, um sich nicht zu täuschen, man mufs sich nämlich einer Camera obscura bedienen, die ganz frei von eingesogenen Jod- oder Bromdämpfen ist. Ob nun gleich mit Hülfe der obigen Sätze sich die meisten der hier besprochenen Erscheinungen sehr wohl erklären lassen, wie theils schon Dr. Waidele scharfsinnig dargethan hat, so bleiben doch noch einige übrig, von denen ich mir bis jetzt noch keine genügende Rechenschaft geben konnte.

So z. B. scheint es, dafs Bilder erster Ordnung, die unter die zweite Categorie gehören, und durch Absorption von Theilen der atmosphärischen Luft entstanden, nicht fixirt worden sind, allmälig verschwinden müssen. In der That erhält man auch Bilder, die nach einigen Stunden, Tagen oder Wochen so gänzlich verschwinden, dafs keine Spur derselben mehr zu erkennen ist; dagegen habe ich aber auch andere erhalten, welche ich nicht wohl unter die Categorie No. 1 rechnen konnte, und welche nach 6 Monaten noch ganz wohl durch den Hauch erkennbar waren. Einige dieser Bilder auf Kupfer waren sogar unmittelbar sichtbar geworden, es hatte sich an den Stellen des Bildes Kupferoxydul gebildet. Wärmebilder dringen zuweilen sehr tief in die Kupfer- oder Silberplatten; so habe ich z. B. eine Daguerre'sche Platte neun Mal hinter einander abgeschliffen, und immer kam bei neuer Erhitzung das Bild wieder zum Vorschein, bei dem zweiten und dritten Male erschien es sogar stärker und schärfer als früher, erst nach dem zehnten Abschleifen war das Bild vernichtet.

In eine stark galvanisch versilberte Platte war das Bild so tief eingedrungen, dafs ich das ganze Silber herunterschleifen mufste, um das Bild zu vernichten.

Eine andere galvanisch versilberte Platte lief bei der

Digitized by Google

Erhitzung stark grau an, und gab nur ein verwischtes Bild, dasselbe geschah bei einem zweiten und dritten Versuch mit derselben Platte, aber mit anderen Körpern. Es ergab sich, dafs von dem Arbeiter, welcher die Platte versilbert hatte, dieselbe zur Beschleunigung der Operation mit Quecksilber angequickt worden war. Durch Abschleifen vernichtete ich das dritte Bild, und wollte dann versuchen die Platte durch Glühen vom Quecksilber zu befreien. Nach schwacher Erhitzung erschien das dritte Bild, verschwand aber schnell; dann folgte bald das zweite, was eben so schnell verschwand; endlich, nachdem die Platte schon dem Glühen nahe war, erschien das erste Bild, viel schärfer als anfänglich und auch bis in die feinsten Züge deutlich, dasselbe schofs gewissermafsen aus dem Innern der Platte schnell hervor, und hielt sich mehrere Secunden.

Wärmebilder auf Silber lassen sich leicht nach der von mir angegebenen Methode der gleichzeitigen Erhitzung wieder auf Kupfer oder Silber übertragen, Moser'sche Bilder aber erhält man von ihnen nur schwer; von 25 solchen Versuchen gelangen mir nur 2, und ich weifs keinen Grund des Mifslingens der 23 anderen anzugeben. Der Mangel an Erhöhungen und Vertiefungen auf der Fläche des Wärmebildes kann nicht der Grund des 23maligen Mifslingens seyn, dem widerspricht folgender Versuch.

Die Vertiefungen einer gravirten Kupferplatte wurden mit einem Brei von Tripel und Gummi arab. ausgefüllt, und nachdem dieser erhärtet und die Platte noch stark erhitzt worden war, um die noch etwa zurückgebliebene Feuchtigkeit auszutreiben, wurde die Platte so weit trocken abgeschliffen, dafs sie mit dem Tripel nur eine ebene Fläche bildete; Moser'sche Bilder gelangen mit dieser Platte dann nicht nur noch eben so gut als früher, sondern sogar noch etwas schärfer.

Es wurde mir als eine hier ziemlich allgemein be-

Digitized by Google

kannte Thatsache mitgetheilt, dafs man das Gepräge von Silbermünzen, welches während langer Cursirung derselben allmälig abgerieben worden ist, oft durch starke Erhitzung der Münzen wieder sichtbar machen könne. Um diefs zu untersuchen, verschaffte ich mir zwei Zehnkopekenstücke, welche ungefähr in der Gröfse eines preufsischen Silbergroschens im Verhältnifs von 83⅓ zu 96, also fast 14löthig ausgeprägt sind. Bei einem dieser Stücke war das Wappen, bei dem andern die Schrift so weit abgerieben, dafs nicht das Geringste mehr davon erkennbar war. Ich rieb nun die Münzen noch mit feinem Polirpapier trocken ab, bis die Flächen rein und glänzend erschienen, und erhitzte sie alsdann über einer Lichtflamme, mit der abgeriebenen Seite nach oben gekehrt. Von dem Wappen zeigte sich keine Spur, die Schrift aber erschien deutlich in allen ihren Theilen. Das Gepräge bestand aus einer Krone, unter welcher die Zahl 10, dann das Wort Kopeken, dann ein Strich, und endlich die sehr kleinen russischen Buchstaben S. P. B. standen, welche letztern den Münzhof andeuten; von dem Kranze, welcher gewöhnlich das Ganze umgiebt, erschien keine Spur. Ich rieb die Münze wieder mit Polirpapier ab, bis alles zum Vorschein Gekommene vernichtet schien, und erhitzte nochmals; nur die drei letzten kleinen Buchstaben traten nicht wieder hervor. Der Versuch wurde zum dritten Male wiederholt, es erschien die Krone, die Zahl 10, und drei Buchstaben des Worts Kopeken. Ich wiederholte den Versuch zum vierten Male, er blieb nun aber ohne Erfolg. Da die Verarbeitung geprägter Landesmünzen zu irgend einem Zweck in Rufsland durch die Gesetze verboten ist, so liefs ich mir aus einem spanischen 8 Realenstück eine Platte walzen, ungefähr von der doppelten Dicke eines gewöhnlichen Kartenblatts; ob nun gleich diese Platte gelöthet und stark abgeschliffen worden war, so traten doch, als ich darauf ein Wärmebild verfertigte, was recht gut gelang, die verzogenen

Digitized by Google

Spuren des Gepräges so deutlich hervor, dafs kein Zweifel darüber seyn konnte, auf welcher Seite das Bildnifs und auf welcher das Wappen gewesen war. Erst nachdem die Platte zwei Mal geglüht und drei Mal stark mit Kohle geschliffen worden war, verschwanden die Spuren des Gepräges, welche sich ihrerseits bei gleichzeitiger Erhitzung deutlich auf polirten Kupferplatten abbildeten.

Es wurde mir versichert, dafs bei Kupfermünzen dieselben Erscheinungen beobachtet werden könnten, wie die so eben von Silbermünzen erwähnten.

Die zuletzt erwähnten Erscheinungen veranlassen mich, zu den beiden oben angegebenen Sätzen noch hinzuzufügen:

»dafs unter geeigneten Verhältnissen durch ungleiche Einwirkung der Wärme auf metallische Körper, bis zu einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche derselben, Veränderungen hervorgebracht werden können, analog denjenigen, welche diese Metalle durch die ungleiche Compression bei dem Prägen erleiden.«

Es ist längst bekannt, dafs bei Kupfermünzen oft das abgefeilte Gepräge wieder sichtbar wird, wenn man dieselben als Elemente einer gewöhnlichen Volta'schen Säule benutzt; diese Erscheinungen, in Verbindung mit den vorerwähnten, sind wohl einer weiteren genauen Untersuchung werth, ich selbst aber habe hierzu keine Gelegenheit, und mufs mich damit begnügen, darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Digitized by Google

III. *Ozon ist nicht salpetrichte Säure; von C. F. Schoenbein.*

Es ist in der chemischen Section des diesjährigen Congresses der italiänischen Naturforscher in Mailand die Vermuthung ausgesprochen worden, dafs die chemischen und volta'schen Reactionen, welche ich einem eigenthümlichen Körper [1]), meinem Ozon, beimesse, vielleicht der salpetrichten Säure zugeschrieben werden müssen. Ob ich nun gleich der Meinung bin, dafs mehrere von mir in meiner letzten Schrift über das Ozon mitgetheilten Thatsachen mit der fraglichen Vermuthung durchaus unverträglich sind, und auch das Ergebnifs eines von Hrn. von Kramer während des Congresses im Mailänder Laboratorium mit grofser Sorgfalt angestellten Versuchen [2]) aufser allen Zweifel zu setzen schien, dafs das Ozon wesentlich von der salpetrichten Säure verschieden sey, so habe ich es doch nicht für überflüssig erachtet die Zahl der thatsächlichen Beweise für die Eigenthümlichkeit des Ozons zu häufen, um auch jeden Schatten von Zweifel über diese Frage zu beseitigen.

Folgende Thatsachen werden, wie ich wenigstens dafür halte, eine solche Beweiskraft besitzen, und auf

1) Siehe mein neulich in der Schweighäuser'schen Buchhandlung erschienenes Werkchen: „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege."

2) Mit Ozon geschwängerte atmosphärische Luft liefs man durch einen Woulf'schen Apparat hindurchgehen, der aus einer Anzahl von Flaschen zusammengesetzt war, die destillirtes Wasser enthielten, und doch zeigte diese Luft noch den ihr eigenthümlichen elektrischen Geruch, und färbte den Jodkaliumkleister blau, nachdem sie das Wasser durchströmt hatte, während salpetrichtsauren Dampf enthaltende Luft, auf dieselbe Weise behandelt, ihren Geruch und ihre Wirkung auf den Jodkaliumkleister verlor.

Digitized by Google

das Ueberzeugendste darthun, dafs die salpetrichte Säure mit meinem Ozon nichts zu thun hat, dafs beide Substanzen sich wesentlich von einander unterscheiden.

Läfst man in eine Flasche so viel salpetrichte Säure treten, dafs der Raum des Gefäfses stark rothbraun gefärbt erscheint, und hält man einen reinen Platinstreifen etwa zwanzig Secunden lang in eine so beschaffene Atmosphäre, so wird dieser Streifen allerdings negativ gegen einen gewöhnlichen Streifen sich verhalten; es wird aber ein Platinstreifen, den man in einer möglichst concentrirten Ozonatmosphäre ebenfalls zwanzig Secunden verweilen läfst, ungleich stärker negativ polarisirt seyn. Schon aus diesem Umstande erhellt, dafs das Ozon eine Materie ist, elektronegativer, als der Dampf der salpetrichten Säure.

Hält man zwei gleiche und vollkommen reine Platinstreifen, den einen in eine Atmosphäre von salpetrichter Säure, den andern in ozonhaltige Luft, und läfst man diese beiden Streifen eine gleich lange Zeit in den erwähnten Atmosphären verweilen, so wird, wenn man die fraglichen Streifen unmittelbar nachher volta'sch combinirt und vermittelst gesäuerten Wassers mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet, das mit Ozon behandelte Metall merklich stark negativ gegen den andern Streifen sich verhalten. Ich erhielt bei 20 Secunden langem Eintauchen mit einem allerdings sehr empfindlichen Galvanometer eine Abweichung von 70° bis 80°. Taucht der eine Streifen zwanzig Secunden in dampfförmige salpetrichte Säure, der andere nur zehn Secunden in eine Ozonatmosphäre, so lenkt der letztere Streifen die Nadel doch noch um 30° in negativem Sinne ab.

Wird ein reiner Platinstreifen etwa 20 Secunden lang in eine möglichst stark ozonisirte Luft gehalten, d. h. durch Ozon negativ polarisirt, und taucht man unmittelbar nachher den gleichen Streifen eben so lange in eine mit salpetrichtsaurem Dampf angefüllte Flasche, so wird

Digitized by Google

besagter Streifen wieder depolarisirt seyn, d. h. er wird, mit einem gewöhnlichen Platinstreifen volta'sch verbunden, keinen Strom mehr erzeugen.

Läfst man in eine Flasche, deren Luft so stark mit Ozon beladen ist, dafs diese den in sie gehaltenen Jodkaliumkleister beinahe augenblicklich blauschwarz färbt, nach und nach salpetrichtsauren Dampf [1]) treten, so gelangt man dahin, das negative Polarisationsvermögen der Ozonatmosphäre gänzlich zu zerstören, in der Weise, dafs ein Platinstreifen, wie lange man denselben auch in ihr verweilen läfst, nicht im mindesten negativ polarisirt wird. Eine in der beschriebenen Art behandelte Ozonluft verliert auch vollkommen ihren so charakteristischen Geruch, wie ebenfalls der Geruch der eingeführten salpetrichten Säure verschwindet. Eben so ist die depolarisirte Ozonatmosphäre auch des Vermögens beraubt, Lackmuspapier zu bleichen, wie sie auch in viel schwächerem Grade den Jodkaliumkleister bläut.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt, dafs das Ozon hinsichtlich seiner volta'schen Eigenschaften wesentlich von der salpetrichten Säure sich unterscheidet; dafs das Ozon negativ gegen diese Säure sich verhält, ja dafs beide Materien zu einander in einem volta'schen Gegensatze stehen, in ähnlicher Weise wie Chlor und Wasserstoff. Es ergiebt sich ferner aus den erwähnten Thatsachen, dafs auch gewisse chemische Eigenschaften des Ozons und der salpetrichten Säure, wie z. B. das Bleichvermögen, verloren gehen, wenn beide Materien in geeigneten Verhältnissen mit einander vermischt werden.

Steht nun aber das Ozon zu der salpetrichten Säure in den erwähnten volta'schen und chemischen Verhältnissen, so können diese Materien unmöglich ident und es mufs das Ozon ein eigenthümlicher Körper seyn.

Wir kennen bereits eine Reihe von Eigenschaften,

1) Ich verstehe darunter den rothen Dampf, der beim Zusammentreffen des Salpetergases mit atmosphärischer Luft entsteht.

Digitized by Google

welche das Ozon gemeinschaftlich mit dem Chlor und dem Brom besitzt; ich habe aber nun auch in der neuesten Zeit gefunden, dafs das volta'sche Verhalten des Ozons zur salpetrichten Säure eine sehr grofse Uebereinstimmung zeigt mit demjenigen des Chlors und des Broms zur gleichen Säure.

Läfst man einen Platinstreifen sich stark negativ polarisiren in einer Chlor- oder Bromatmosphäre, und hält man denselben nachher geeignet lange in den Dampf der salpetrichten Säure, so verliert der besagte Streifen seine negative Polarität und wird volta'sch neutral.

Enthält eine Flasche so viel Chlor, dafs man letzteres noch deutlich riecht, dafs ein in sie gehaltenes Stück Lackmuspapier nach wenigen Augenblicken gebleicht erscheint, und dafs darin ein Platinstreifen in wenigen Secunden so stark negativ sich polarisirt, um die Nadel eines etwas empfindlichen Galvanometers im Kreise herumzutreiben, und läfst man in eine solche Flasche nach und nach in kleinen Mengen den Dampf der salpetrichten Säure treten, so wird man auch dahin gelangen, die negative Polarität der Chloratmosphäre gänzlich aufzuheben, diese Luft in volta'scher Hinsicht vollkommen neutral zu machen. Ist dieser Zustand vollständiger Neutralität eingetreten, so wird ein in diese Atmosphäre gebrachter Streifen blauen Lackmuspapiers keineswegs mehr augenblicklich gebleicht werden; es röthet sich derselbe zunächst ziemlich stark, und mufs längere Zeit in der fraglichen Luft verweilen, bevor er vollständig ausgebleicht ist.

Bemerkenswerth ist auch noch die Thatsache, dafs die volta'sch neutrale Atmosphäre nicht mehr nach Chlor und salpetrichter Säure riecht, sondern einen eigenthümlich widrigen, durchdringend stechenden Geruch besitzt. Mir vorbehaltend bei einer anderen Gelegenheit auf diesen interessanten Gegenstand wieder zurückzukommen und meine darüber gemachten Erfahrungen umständlicher

Digitized by Google

mitzutheilen, will ich nur noch bemerken, dafs das Brom gegen die salpetrichte Säure gerade so sich verhält wie das Chlor.

Läfst man in eine Flasche, mit atmosphärischer Luft gefüllt, so viel Dampf der salpetrichten Säure treten, dafs die Luft deutlich nach dieser Säure riecht, und führt man in eine solche Atmosphäre ein Stück Phosphor ein, das in der Dunkelheit stark leuchtet, so wird dieser augenblicklich erlöschen und vollkommen dunkel werden, im Augenblick aber, wo er wieder in gewöhnliche Luft kommt, zu leuchten anfangen.

Wird im Dunkeln Phosphor in ein Gefäfs gebracht, das eine starke Ozonatmosphäre einschliefst, so leuchtet er darin noch heller, als er es in reiner atmosphärischer Luft thut. In meinem Werkchen über das Ozon habe ich gezeigt, dafs das Leuchten des Phosphors in der atmosphärischen Luft auf das Innigste zusammenhängt mit der Erzeugung des Ozons, und dafs das Auftreten dieses Körpers durch die gleiche Ursache verhindert wird, welche das Leuchten des Phosphors hemmt. Wenn nun die salpetrige Säure diese Erscheinung verhindert und die Erzeugung des Ozons unmöglich macht, während der letztere Körper das Leuchten begünstigt, so können Ozon und salpetrichte Säure unmöglich dieselbe Sache seyn, mufs jener Körper von dieser Säure sich wesentlich unterscheiden. Aus dem vorhin erwähnten Verhalten beider letztgenannten Materien zu einander begreift sich jetzt auch leicht, warum in atmosphärischer Luft, der etwas salpetrichtsaurer Dampf beigemengt ist, kein freies Ozon auftreten kann und kein Leuchten des Phosphors stattfindet. Selbst in dem Fall, wo letzterer Körper auch bei Anwesenheit von salpetrichter Säure aus der atmosphärischen Luft Ozon zu entbinden vermöchte, müfste dieses im Augenblick seiner Entbindung wieder gebunden werden; und wenn das Leuchten des Phosphors in der Luft wesentlich durch dessen Ozonisation bedingt

Digitized by Google

würde, wie ich dieſs anderwärts wahrscheinlich zu machen gesucht habe, so sieht man leicht ein, warum dieser Körper dunkel bleibt in einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, das mit dem Dampf der salpetrichten Säure versetzt ist.

Die salpetrichte Säure hat mit dem Ozon, Chlor und Brom die Eigenschaft gemein, die Pflanzenfarben zu zerstören; es unterscheidet sich jedoch jene Säure von den letztgenannten Körpern und namentlich auch vom Ozon dadurch, daſs ihr Dampf eine vollständige Bleichung des blauen Lackmuspapiers nur langsam zu Stande bringt, und dieſs niemals thut, ohne vorher den blauen Pflanzenstoff zu röthen, während das Ozon ungleich schneller bleicht und das Lackmuspapier nie röthet.

In eine Flasche lieſs ich so lange Dampf von salpetrichter Säure treten, bis dieser den Raum des Gefäſses tief braunroth gefärbt hatte; in diese Atmosphäre brachte ich dann einige Streifen befeuchteten Lackmuspapiers und verschloſs die Flasche luftdicht. Augenblicklich wurden natürlich diese Streifen roth gefärbt; es muſsten aber dieselben Tage lang in dem Gefäſse verweilen, ehe sie vollständig ausgebleicht erschienen. Daſs diese Papierstreifen nach erfolgtem Bleichen stark sauer schmeckten und blaues Lackmuspapier rötheten, bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung.

In eine andere Flasche führte ich so viel dampfförmige salpetrichte Säure ein, als nöthig war, um deren Anwesenheit eben noch an der röthlichgelben Färbung erkennen zu können. Diese Atmosphäre röthete noch ziemlich stark und ebenfalls beinahe augenblicklich das in ihr befindliche Lackmuspapier, sie war aber nicht im Stande letzteres zu bleichen.

Enthielt eine Flasche so wenig des salpetrichtsauren Dampfes, daſs dieser nicht mehr gesehen, wohl aber noch durch den Geruch erkannt werden konnte, so wurde ein in solche Luft gebrachter Streifen Lackmuspapiers immer

Digitized by Google

noch merklich geröthet, von Bleichung war aber keine Rede mehr, wie lange man ihn auch im verschlossenen Gefäfse hängen lassen mochte.

Bringt man befeuchtetes blaues Lackmuspapier in eine Flasche, deren Luft möglichst stark mit Ozon beladen ist, und in welcher der Jodkaliumkleister beinahe augenblicklich schwarzblau gefärbt wird, so erscheint dasselbe schon nach einer Viertelstunde vollkommen weifs, ohne auch nur den leisesten Stich in's Gelbliche zu haben, welchen, nach meinen Erfahrungen, das durch den Dampf der salpetrichten Säure gebleichte Papier immer besitzt. Während sich nun das blaue Lackmuspapier in einer Ozonatmosphäre bleicht, zeigt dasselbe nicht die geringste Röthung, sondern geht durch immer heller werdende Schattirungen von Blau in reines Weifs über. Auch ist das durch Ozon gebleichte Papier vollkommen frei von jeder Spur von Säure, ist ganz und gar süfs.

Die verschiedene Art nun, in der das Ozon und die salpetrichte Säure das Lackmuspapier bleichen, liefert einen neuen Beweis für die Verschiedenheit beider Materien, und zeigt zur Genüge, dafs das Ozon ein eigenthümlicher Körper ist.

Gieſst man in eine Flasche, die eine so kräftige Ozonatmosphäre enthält, dafs sie den Jodkaliumkleister augenblicklich schwarzblau färbt, eine kleine Menge schwefelsaurer Eisenoxydullösung, so wird diese beim Schütteln nicht im Mindesten gebräunt, und schlägt sich aus ihr ein weifser Körper nieder.

Bringt man die gleiche Eisensalzlösung in eine Flasche, die so viel salpetrichtsauren Dampf enthält, dafs man denselben deutlich riecht, so nimmt die besagte Lösung eine schon merklich braune Färbung an, es bildet sich aber, wie wohl bekannt, kein Niederschlag. Auch dieser Unterschied, der zwischen dem Verhalten des Ozons und der salpetrichten Säure gegen die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls stattfindet, spricht für die Eigenthümlichkeit meines Ozons.

Digitized by Google

Vorausstehende Angaben sollten nun nach meinem Dafürhalten hinreichen, um es aufser Zweifel zu stellen, dafs die Vermuthung: es möchten das Ozon und die salpetrichte Säure einerlei Materie seyn, ohne allen Grund ist. Es mufs, meinen Versuchen zufolge, das Ozon als ein eigenthümlicher Körper betrachtet werden.

Bevor ich diese Arbeit schliefse, sey es mir gestattet noch einige Bemerkungen über das Ozon zu machen, wie auch über die Hypothese, welche ich über die Natur dieses Körpers aufgestellt habe.

Da sich immer Stickstoff und Sauerstoff da vorfindet, wo Ozon zum Vorschein kommt, so mufs die Vermuthung ganz nahe liegen: es könnte dieser Körper eine Verbindung der beiden erstgenannten Stoffe seyn. Indem es aber eine erwiesene Sache zu seyn scheint, dafs das Ozon mit keiner der fünf bekannten Oxydationsstufen des Stickstoffs übereinstimmt, von jeder derselben auf das Bestimmteste sich unterscheidet, so mufs man bei der Hypothese, dafs das fragliche Ozon eine sauerstoffhaltige Stickstoffverbindung sey, annehmen: es enthalte diese letztere entweder mehr Sauerstoff als die Salpetersäure, oder weniger als das Stickstoffprotoxyd; oder es mufs angenommen werden, dafs das Ozon irgend eine Oxydationsstufe des Stickstoffs sey, zwischen der Salpetersäure und dem Protoxyd liegend. Dafs das Ozon keine Oxydationsstufe ist, höher als diejenige, welche wir in der Salpetersäure haben, scheint aus dem Umstande hervorzugehen, dafs das Ozon keinen sauren Charakter besitzt; denn das Lackmuspapier, wie schon bemerkt worden, wird nicht im Mindesten geröthet, weder in einer Ozonatmosphäre, noch in destillirtem Wasser, welches mit grofsen Quantitäten ozonhaltiger Luft geschüttelt worden. Nun giebt es meines Wissens kein einziges Beispiel in der ganzen Chemie davon, dafs die höhere Oxydationsstufe eines Radicals eine nicht saure Verbindung bildet, wenn niedrigere Oxydationsgrade desselben Radicals Säuren sind. Die sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen selbst

Digitized by Google

zeigen diefs in genügender Weise, wie auch die Oxydationsstufen des Chlors, des Phosphors, des Schwefels u. s. w. Die salpetrichte Säure, die Untersalpetersäure, die Salpetersäure enthielten, nun aber der fraglichen Hypothese zufolge weniger Sauerstoff als der Körper, den ich Ozon nenne, und dieses wäre dennoch, der allgemeinen Regel entgegen, eine nichtsaure Verbindung. Nehmen wir aber an, wir hätten in dem Ozon eine Ausnahme von der Regel, so müfsten wir die eigenthümlichen, sowohl chemischen als volta'schen Wirkungen dieses Körpers einen gewissen Gehalt an Sauerstoff zuschreiben, der sich unter gegebenen Umständen, z. B. bei der Berührung des Ozons mit leicht oxydirbaren Materien aus seiner Verbindung abtrennte, um sich mit diesen zu vereinigen. Da nun aber z. B. beim Bleichen des blauen Lackmuspapiers durch Ozon nicht eine Spur von Säure gebildet wird, auch unter andern Umständen, wobei das Ozon verschwindet, keine der bekannten Säuren des Stickstoffs auftritt, so müfste man annehmen, dafs die höchste Oxydationsstufe dieses Radicals, das Ozon nämlich, entweder zu Stickstoffprotoxyd, was ich übrigens noch nicht habe finden können, oder gar zu Stickstoff reducirt würde. Eine derartige Zersetzung wäre aber eine Ausnahme, welche durch Gründe der Analogie nur wenig Unterstützung fände.

Was nun die Hypothese betrifft, nach welcher das Ozon eine Oxydationsstufe des Stickstoffs wäre, niedriger als diejenige, welche wir im Stickstoffprotoxyd haben, so scheint mir dieselbe noch unzulässiger als die eben besprochene zu seyn; denn aus einer solchen Voraussetzung würde folgen, dafs der Sauerstoff, enthalten in der niedrigsten Oxydationsstufe des Stickstoffs, in chemischer Hinsicht viel lockerer gebunden wäre, als es der Sauerstoff in den zunächst liegenden Oxydationsgraden, z. B. im Stickstoffprotoxyd und Deutoxyd, ja selbst in den Säuren des Stickstoffs ist. Ein derartiges Verhal-

Digitized by Google

halten würde aber wieder eine grofse Ausnahme von der allgemeinen Regel bilden.

Betreffend die Annahme, dafs das Ozon eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff sey, hinsichtlich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung zwischen Stickstoffprotoxyd und Salpetersäure liegen, so erscheint auch diese Hypothese nicht sehr annehmbar, wenn wir die einfache Gesetzmäfsigkeit in Betracht ziehen, nach welcher die bekannten Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff gebildet sind. Es verhalten sich die Sauerstoffmengen dieser Verbindungen zu einander wie die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5; soll es nun eine Oxydationsstufe des Stickstoffs geben, deren Sauerstoffgehalt kein Multiplum nach einer ganzen Zahl wäre von demjenigen des Stickstoffoxyduls. Möglich mag ein solches Verhältnifs seyn, ein wahrscheinliches ist es aber wohl nicht.

Oder giebt es vielleicht eine Oxydationsstufe des Stickstoffs, die mit einer seiner bekannten Sauerstoffverbindungen isomer ist, und besitzen wir wohl in dem Ozon jene Oxydationsstufe? Ziehen wir die Eigenschaften in Betracht, welche wir bis jetzt an letztgenanntem Körper kennen gelernt haben, so können wir kaum eine solche Ansicht über die Natur des Ozons hegen; jedenfalls müfste es uns äufserst schwer fallen, mit dieser Hypothese alle die Thatsachen in Einklang zu bringen, welche sich auf die fragliche Materie beziehen; wir müfsten, um eine solche Uebereinstimmung zu erhalten, Hypothese auf Hypothese häufen.

Alle diese Gründe zusammengenommen, wie auch die grofse Analogie, welche in so vielen und wesentlichen Beziehungen zwischen dem Chlor und dem Ozon besteht, bestimmen mich, der von mir aufgestellten Hypothese vor allen übrigen immer noch den Vorzug zu geben, das Ozon als einen, in mannichfaltiger Hinsicht dem Chlor ähnlichen Körper, und als einen Bestandtheil des Stickstoffs anzusehen.

Digitized by Google

Ich will indessen diese Betrachtungsweise für nichts anderes angesehen wissen, als für das, was sie wirklich ist, für eine Hypothese nämlich, in der Absicht aufgestellt, Zusammenhang in die von mir über das Ozon ermittelten Thatsachen zu bringen.

Die Frage über die Natur des Ozons und dessen Beziehungen zum Stickstoff kann, wie sich dieſs von selbst versteht, erst dann mit Sicherheit entschieden werden, wenn wir einmal jenen Körper im isolirten Zustande besitzen. Nach diesem Ziele, das, wie es scheint, nicht so ganz leicht zu erreichen ist, sind alle meine jetzigen Bemühungen gerichtet; und ich hoffe auch, daſs dieselben nicht vergeblich seyn werden.

Basel, den 18. November 1844.

IV. *Tönen beim Elektromagnetisiren.*

Bekannt ist die Entdeckung Page's (Annalen, Bd. 43 S. 411), die späterhin in Frankfurt a. M. dahin erweitert ward, daſs Eisenblech, zu einem Cylinder gebogen, innerhalb des schraubenförmigen Schlieſsdrahts einer Volta'schen Kette, beim Anfange und Ende des Stroms ein Knistern hören läſst. Kürzlich machte Hr. Marrian, zu Birmingham, bekannt (*Phil. Mag.* 1844, *Vol.* 25 *p.* 382), daſs er unter ähnlichen Umständen Aehnliches an Eisenstäben beobachtet habe. Die Stäbe waren von 0,25 bis 2 Zoll dick, und von 0,5 bis 20 Fuſs lang. Sie gaben dabei immer ihren Grundton (*tonic*), der auch durch Streichen ihres Endes mit einem Metall zu erhalten war. Harter Stahl und ein Magnetstab verhielten sich eben so. Andere Metalle ertönten nicht.

Digitized by Google

V. *Ueber das Gesetz der Absorption des Lichtes durch Jod- und Bromdämpfe; von A. Erman.*

Die Schwächung, welche sowohl die reflectirte als die gebrochene Hälfte eines unpolarisirten weifsen Lichtbündels an der Gränze zweier Mittel erleidet, ist in der Mehrheit der Fälle auch von einer *merklichen Färbung* einer jeden dieser Hälften begleitet. Wir wissen also, dafs durch die Reflexion, und auch durch den Eintritt in das neue Mittel, gewisse Lichtstrahlen vorzugsweise vor den übrigen unwirksam gemacht werden, sind aber bisher weder zu einer Erklärung dieses wichtigen Phänomens gelangt, noch auch zu der, solcher Erklärung zu Grunde zu legenden, genaueren Kenntnifs desselben. — Hat man in dem Sinne der Emissionstheorie eine ausschliefsliche Verwandtschaft der reflectirenden Substanz für gewisse Arten von Lichttheilchen anzunehmen, um dadurch zugleich die *Schwächung* und die *Färbung* der zurückgeworfenen und der gebrochenen Hälfte zu erklären? — oder sind es, übereinstimmend mit der Undulationstheorie, rein dynamische Bedingungen, welche das auffallende weifse Licht färben, indem sie unter den Wellenbewegungen, die dasselbe ausmachen, nur die von gewisser Länge hemmen, während sie die übrigen bestehen lassen? [1])

1) Der Sprachgebrauch der Optik, welcher beide Theile des Phänomens: die *Schwächung* und die *Färbung* des gesammten Lichtes unter demselben Namen der *Absorption* begreift, scheint zwar eben dadurch eine Entscheidung für die erstere Ansicht zu involviren, denn nach der andern Annahme würde, was die Gesammtintensität betrifft, die Hemmung gewisser Wellenarten gar wohl durch eine Verstärkung der bestehen bleibenden compensirt seyn können, und daher nicht geradezu die Schwächung des aufgefallenen Lichtes und die Fär-

Digitized by Google

Die Lösung dieser Frage wäre offenbar identisch mit einer vollständigen Erklärung der, seit Newton so genannten, *natürlichen Farben der Körper;* sie würde aber wahrscheinlich auch auf andere Fälle Anwendung finden, in denen das reflectirte oder durchgegangene Licht zwar, dem blofsen Anblick nach, für weifs oder continuirlich gehalten wird, sich aber dennoch, durch sorgfältige Zerlegung, discontinuirlich oder lückenhaft zeigen könnte. Ich werde unten einen solchen Fall zu erörtern haben, auch ist es anderweitig klar, dafs der Eindruck eines discontinuirlichen Aggregates von Strahlen dem eines continuirlichen oder weifsen um so näher kommen mufs, je mehr die Anzahl der Lücken zwischen den Bestandtheilen des ersteren zunimmt.

Es ist um so auffallender, dafs die Theorie der Absorptionserscheinungen noch immer gegen die übrigen Theile der Optik zurückgeblieben ist, da doch die dahin führenden Untersuchungen durch die Natur der Aufgabe deutlich vorgeschrieben scheinen. Ich glaube in der That, dafs es zu einer wahrhaften Kenntnifs jener Erscheinungen ausreichen würde, wenn man jedesmal:

1) das Licht, auf welches die Absorption gewirkt hat, mit dem Prisma zerlegte;
2) jeden der ausgelöschten (absorbirten) Strahlen vor allen übrigen charakterisirte, und zwar *durch die Messung seiner Wellenlänge*, als dem einzigen Mittel, welches die Optik zu diesem Zwecke besitzt;

und 3) endlich untersuchte, ob zwischen den Wellenlängen der absorbirten Strahlen irgend eine Abhängigkeit stattfindet, welche deren Verschwindung erklärt.

bung desselben ein und derselben Ursache zugeschrieben werden dürfen. Indessen ist auch jene Art sich auszudrücken noch durch keine Thatsache gerechtfertigt. — Ich werde im Folgenden unter *Absorption* nur die Auslöschung gewisser Lichtarten verstehen, ohne Rücksicht auf die Intensität der übriggebliebenen.

Digitized by Google

Diese Methode scheint zur Rechenschaft über alle Arten von färbenden Absorptionen geeignet, sie mögen bei der Reflexion oder bei dem Durchgange des Lichtes durch ein gegebenes Mittel stattgefunden haben. Die Anwendung derselben auf die durch *Reflexion* entstehenden *natürlichen Farben* hätte indessen noch den besonderen Werth eines Prüfungsmittels für die Vermuthung, welche schon Newton über deren Ursprung geäufsert hat. Nach den Ausdrücken der Wellenlehre kommt diese Ansicht bekanntlich darauf hinaus, dafs die Reflexionsfarben durch die Interferenz des schon an der Oberfläche zurückgeworfenen Lichtes mit demjenigen entstehen, welches, vor seiner Rückkehr in das erste Mittel, mehr oder weniger in das zweite eingedrungen wäre. Eine Prüfung dieser Theorie bestände demnach, wie man leicht sieht und wie es auch weiter unten bei der Beschäftigung mit einem ganz ähnlichen Falle gezeigt werden soll, nur darin, dafs man versucht, ob jedes Spectrum, welches durch Zerlegung einer *natürlichen Reflexionsfarbe* entsteht, einen oder mehrere schwarze Streifen oder Minima der Lichtintensität enthält, und ob, in dem Falle mehrerer aufeinanderfolgenden Streifen, die Wellenlängen der zu ihren Mitten gehörigen Lichtarten sich *wie aufeinanderfolgende ganze und ungerade Zahlen verhalten.*

Die Beobachtungen, welche ich hier beschreiben will, beziehen sich zunächst auf einige Fälle von Absorptionsfärbung des *durchgehenden Lichtes*. Sie geben von zwei derselben *vollständige* Rechenschaft, und lassen mir über den Hergang bei zwei anderen Fällen dieser Art kaum einigen Zweifel. Zugleich enthalten aber diese Beobachtungen für den dabei angewendeten Apparat die wesentlichste Vorbereitung zur Untersuchung der Reflexionsfarben, und sollen demnächst auch zur Prüfung der eben genannten Newton'schen Ansicht von denselben angewendet werden.

Ich nenne zuerst die bis jetzt erhaltenen Resultate:

Digitized by Google

1) Die Farbe, welche weifses Licht bei seinem Durchgange durch Joddämpfe oder durch Bromdämpfe annimmt, entsteht durch Interferenz.

2) In beiden genannten Fällen gehört die färbende Interferenz zu einer Klasse, die man die *einfache Interferenz* nennen könnte, d. h. sie entsteht durch die Trennung des durchgehenden Lichtbündels in nur *zwei* Theile.

3) Nach dem Durchgang durch Joddämpfe ist der eine Theil des Lichtes gegen den andern um 329 *halbe Wellenlängen* eines Strahles verspätet, dessen Brechungsindex für Flintglas 1,63208 beträgt [1]). Auf die Bewegung im leeren Raume reducirt, entspricht diese Verspätung einem Intervalle von 0,04366 Pariser Linien.

4) Nach dem Durchgang durch Bromdämpfe ist der zweite Theil des Lichtes gegen den ersteren um 341 halbe Wellenlängen desjenigen Strahles verspätet, zu dem im Flintglase der Brechungsindex 1,63246 gehört. Auf die Bewegung im leeren Raume reducirt, entspricht dieser Verspätung ein Abstand von 0,04509 Pariser Linien.

5) Die schwarzen Linien, welche Fraunhofer im Spectrum des Sonnenlichts, und diejenigen, welche Brewster im Spectrum eines durch salpetrichte Säure gegangenen beliebigen Lichtes entdeckt hat, entstehen höchst wahrscheinlich auf die eben genannte Weise. Man mufs aber annehmen, dafs ein Lichtbündel sowohl bei dem Durchgange durch die Atmosphäre, welcher das erste der eben genannten Phänomene bewirken würde, als bei dem Durchgang durch salpetrichte Säure, in *mehr als zwei*, verschieden verspätete, Theile zerfällt.

1) Diese und die folgende Angabe beziehen sich, genauer zu reden, auf ein Flintglas, welches für die Fraunhofer'schen Linien *C*, *D*, *E* und *F* respective die Brechungsindices 1,62752, 1,63280, 1,63962 und 1,64585 besitzt.

Digitized by Google

6) Die letztere Annahme ist um so wahrscheinlicher, weil auch Jod- und Brom-Dämpfe, wenn ihre Temperatur und ihre Dichtigkeit gewisse Gränzen erreichen, eine *Dreitheilung des Lichtes* und die *zusammengesetzte Interferenz*, welche daraus hervorgeht, bewirken.

Ich werde nun den Apparat und die Beobachtungen, welche mir diese Resultate geliefert haben, beschreiben. Ein Fraunhofer'sches Flintglasprisma (von 15‴,1 Par. Höhe und 21‴,5 Par. Grundlinie der brechenden Flächen) wurde vor dem Objective des genau horizontal gestellten Fernrohrs eines 8zölligen Reichenbach'schen Theodoliten befestigt. Mit dem Fernrohr war, auf die schon von Fraunhofer zu demselben Zweck angewendete Weise, ein System von Schrauben verbunden, durch welches die brechende Kante des Prisma senkrecht gestellt, und dann seine Seitenflächen so gedreht werden konnten, dafs der Strahl, der in die optische Axe des Fernrohrs gebrochen wurde, das *Minimum der Ablenkung* erlitt.

Diese Stellung des Prisma gegen die optische Axe des Fernrohrs blieb streng ungeändert, wenn man die letztere um die Axe des Theodoliten drehte. Das Licht, auf welches durch Absorption gewirkt werden sollte, trat durch einen senkrechten Schlitz, dessen Weite durch Schraubenbewegung beliebig verringert werden konnte, und dessen Abstände vom Mittelpunkt des Theodoliten und von der Kante des Prisma bis auf ein Zehntausendstel bekannt waren, in das verfinsterte Zimmer, in welchem der Theodolit stand. Das Fernrohr desselben wurde in allen Fällen so eingerichtet, dafs es die Ränder des Schlitzes vollkommen deutlich zeigte. Ich habe theils Sonnenlicht angewendet, welches von einer, etwa 60 Fufs entfernten, Wand unregelmäfsig reflectirt wurde, theils die Strahlen einer kräftigen Lampe, welche

Digitized by Google

dann durch einen cylindrischen Refractor mit senkrechter Axe dicht vor die Ebene des Schlitzes concentrirt wurden. Bei nur einigermafsen günstigem Wetter zeigte das Spectrum, welches die erste Beleuchtungsart, in dem Felde des Fernrohrs, hervorbrachte, *mehrere Hundert* Fraunhofer'sche Linien. Die Mittel, deren Absorptionswirkungen untersucht werden sollten, wurden theils zwischen dem Theodoliten und dem Eintritts-Schlitze aufgestellt, theils jenseits dieses Schlitzes und auch jenseits des Refractors, welcher also dann ein bereits durch jene Mittel geändertes Licht concentrirte. Beide Aufstellungsarten sind, in Beziehung auf die *wesentlichen* Eigenschaften der durch sie hervorgebrachten Spectra, und namentlich auf deren senkrechte Streifung, durchaus gleichbedeutend. Die letztere ist jedoch deswegen vorzuziehen, weil sie die *horizontalen* Streifen der Spectra vermindert, welche durch undurchsichtige Stellen oder andere Unregelmäfsigkeiten der Gefäfse, in denen sich die absorbirenden Mittel befinden, entstehen.

Nachdem ich den brechenden Winkel des erwähnten Prisma bestimmt hatte (er beträgt 45° 23′ 34″ [1]), wurde der beschriebene Apparat zur Untersuchung der Absorptionen angewendet, welche der Durchgang durch folgende Mittel hervorbringt:

1) durch die Atmosphäre, in sofern sie die Fraunhofer'schen Linien erzeugt;
2) durch salpetrichte Säure;
3) durch Bromdämpfe;
4) durch Joddämpfe, und
5) durch dünne Platten mit parallelen Oberflächen, theils von Glimmer, theils auch von geblasenem Glase.

Diese Mittel wurden meist einzeln nach einander angewendet; ich habe aber bisweilen auch die Gesammtwir-

1) Die Messung selbst werde ich am Ende dieses Aufsatzes etwas näher beschreiben.

Digitized by Google

kung von zweien beobachtet, die dann gleichzeitig hinter einander in den Weg des Lichtes gestellt wurden. Es ergab sich auf diese Weise, dafs die Lichtarten, die durch eines der genannten Mittel unwirksam geworden sind, niemals, beim Durchgange durch ein anderes, wieder hergestellt werden, und dafs die absorbirende Wirkung eines jeden derselben unabhängig ist von den Absorptionen, die das Licht schon vor seinem Eintritte erlitten hat.

Bei jeder dieser Untersuchungen bestand die directe Beobachtung darin, dafs das Minimum der Ablenkung gemessen wurde, welche das erwähnte Prisma einer jeden der ausgelöschten oder auf ein Minimum der Intensität reducirten Lichtarten ertheilte. Mit anderen Worten war dieses die Messung der Winkelabstände von dem Eintrittsschlitze bis zu der Mitte eines jeden der senkrechten Striche oder Streifen, die sich in einem gegebenen Spectrum zeigten. — Das Minimum der Ablenkung für dieselben Lichtarten ergab sich dann, aus den auf sie bezüglichen Winkelabständen, durch Hinzufügung einer, von der Entfernung des Lichtschlitzes abhängigen Gröfse [1]) — und der Brechungsindex (m) für dieselben Lichtarten nach dem bekannten Ausdruck:

$$m = \frac{\sin \frac{D+w+I}{2}}{\sin \frac{I}{2}},$$

in welchem $D+w$ das *Minimum der Ablenkung* und $I = 45° 23' 34''$ den brechenden Winkel des Prisma bedeutet. — Oder, wenn man w in Minuten ausdrückt, $D = 33° 40'$ setzt und durch $M = 1{,}63207$ den dazu gehörigen Brechungsindex bezeichnet, durch den gleichbedeutenden Ausdruck:

1) Siehe über die Bestimmung derselben am Ende dieses Aufsatzes.

Digitized by Google

$$m = M + \frac{\cos\frac{D+I}{2}}{\sin\frac{I}{2}} \cdot \varpi \cdot \sin 1' = 1{,}63207 + \varpi \cdot 0{,}00058565 \qquad \text{(I)}$$

Ich werde hiernächst die Werthe von ϖ anführen, welche sich für die durch Jod- und Bromdämpfe erzeugten Spectra aus Messungen ergeben haben, die für einen einzelnen Streifen bis zu 13 Mal, und unter Veränderung aller Nebenumstände, die etwa auf das Resultat von Einfluſs seyn konnten, wiederholt wurden. Diese Resultate zeigen genugsam, daſs die *Farbe* eines jeden dieser Gase nichts weniger als eine *einfache* ist, sondern sich vielmehr aus einer erstaunlichen Menge von einfachen Lichtarten, welche die Natur auf eine gewiſs unerwartete Weise gewählt hat, zusammensetzt. Da aber das Fortschreiten der mit ϖ bezeichneten Zahlen und daher auch das Fortschreiten der Werthe von m (oder der Brechungsindices für die ausgelöschten Lichtarten), durch den Winkel und durch die Substanz des angewandten Prisma wesentlich bedingt werden, so sind diese Zahlen an und für sich nur von geringem Werthe für die Theorie. — Die beobachteten *Minima der Ablenkung* muſsten daher nun, wie schon oben vorausgesehen, in die ihnen entsprechenden *Wellenlängen* übersetzt werden, oder, mit anderen Worten, wenn L und λ die Längen der Lichtwellen für zwei Lichtarten bezeichnen, welche in dem angewendeten Prisma die kleinsten Ablenkungen D und $D+\varpi$ erleiden, so blieben die Form und die Constante des Ausdruckes:

$$\lambda = F\{L, \varpi\}$$

zu bestimmen. — Durch die Bedingung, daſs für ein bestimmtes Prisma L eine Constante und $\lambda = L$ für $\varpi = 0$ ist, wird dieser aber sofort zu:

$$\lambda = L\{1 + \alpha\varpi + \beta\varpi^2 + \ldots\} \qquad \text{(II)}$$

und es ist offenbar, daſs darin um so weniger Glieder

Digitized by Google

zu berücksichtigen seyn werden, als man die Gränzen seiner Anwendung enger stellt.

Die Beobachtung der schwarzen Linien in dem Spectrum von Licht, welches durch Glimmerplatten gegangen ist, hat mir nun auf folgende Weise zur näheren Kenntnifs jener Abhängigkeit zwischen λ und w verholfen.

Wenn ein Lichtbündel rechtwinklich durch irgend eine Platte mit parallelen Oberflächen hindurchgeht, so folgt immer auf den Theil dieses Lichtes, welcher an beiden Flächen gebrochen worden ist, ein zweiter, für welchen das auf den leeren Raum reducirte Verspätungsintervall *deren Producte der doppelten Dicke der Platte in dem Brechungsindex* gleich ist. Die Interferenz dieser zwei Theile des Bündels bewirkt in demselben eine scheinbare Auslöschung, d. h. eine Reduction auf ein Minimum der Intensität für alle Lichtarten, deren halbe Wellenlänge (für die Substanz der Platte) eine ganze und ungerade Anzahl Male in der doppelten Dicke der Platte enthalten ist. Algebraisch ausgedrückt heifst dieses, dafs, wenn δ die Dicke des Blattes und n eine beliebige ganze Zahl bedeuten, alle diejenigen Lichtarten eine anscheinende Auslöschung erleiden, für welche:

$$\lambda = \frac{4\delta}{2n+1} \qquad \text{(III)}$$

Derselbe Ausdruck gilt auch, wenn das durchgehende Licht mit dem Einfallslothe einen beliebigen und nur nicht *allzugrofsen* Winkel einschliefst, mit dem einzigen Unterschiede, dafs alsdann δ nicht mehr die einfache Dicke der Platte, sondern ein, *nur von jenem Winkel abhängiges, Vielfaches* derselben bedeutet. Ich will daher nun allgemeiner das δ als die *reducirte Dicke* erklären, und darunter jenes jedesmal gültige Vielfache verstehen.

Es folgt hieraus, dafs

1) das Spectrum von Licht, welches durch ein Glim-

Digitized by Google

merblatt, oder durch eine andere Platte mit parallelen Flächen hindurchgegangen ist, eben so viel dunkle oder relativ schwarze Streifen enthalten mufs, als die reducirte Dicke der Platte Auflösungen der Gleichung III zuläfst, und

2) dafs eben deshalb diese schwarzen Streifen oder Linien um so zahlreicher, um so gedrängter, und um so *schmaler* begränzt, seyn werden, als δ gröfser wird.

Diese beiden Vorhersagungen werden durch den Versuch im vollsten Maafse bestätigt, denn das durch Glimmerplatten hindurchgegangene Licht giebt ein Spectrum mit äufserst scharfen senkrechten Streifen, obgleich man jene Platten, nach dem bloßen Anblick, sowohl im durchgegangenen wie im reflectirten Lichte für vollkommen weifs halten würde. Namentlich ist eine Dicke der Platte von $\frac{1}{50}$ Par. Lin. zur Hervorbringung dieser Absorptionslinien (*defective lines* der englischen Physiker) noch ganz geeignet [1]).

Es folgt ferner, dafs, wenn man in dem Spectrum des Lichtes, welches durch ein beliebiges Glimmerblatt hindurchgegangen ist,

mit 0 die Absorptionslinie bezeichnet deren *kleinste Ablenkung* $D+W$ am wenigsten von D verschieden ist,

mit 1 die gegen das Violette zu unmittelbar folgende *Absorptionslinie* u. s. w., bis zu der mit ν bezeichneten Linie, deren *kleinste Ablenkung* $D+w$ sey

1) Ich habe mit demselben Erfolge auch die dünnen Glasblätter angewendet, die man durch Aufblasung einer Kugel bis zum Springen erhält. Die schwarzen Streifen, die sie erzeugen, haben aber meistens in verschiedenen Querschnitten des Spectrums einen verschiedenen Abstand. Offenbar weil allgemein zu reden die zwei Lichtstrahlen, welche zu zwei solchen Querschnitten ausgebreitet werden, in der Platte sowohl etwas verschiedene Dicken antreffen, als auch, vermöge der Krümmung derselben, verschiedene Einfallswinkel.

Digitized by Google

— eine jede Messung eines Werthes von ϖ, eine Gleichung von folgender Form giebt:

$$(2n+1)\{1+\alpha W+\beta W^2+\ldots\} = (2n+2\nu+1)\{1+\alpha\varpi+\beta\varpi^2+\ldots\} \quad \text{(IV)}$$

in welcher, da ϖ und ν beobachtet sind, nur n, W, α, β . . unbekannt bleiben.

Was zunächst die Anzahl der Glieder betrifft, die man in diesem Ausdrucke, und daher auch in dem obigen III, beizubehalten hat, so wird die einfachste Voraussetzung: $\lambda = L\{1+\alpha\varpi\}$ und $(2n+1)\{1+\alpha W\} = (2n+2\nu+1)\{1+\alpha\varpi\}$ durch alle meine Beobachtungen widerlegt. Setzt man namentlich für α eine beliebige *negative* und daher für ν positive Zahlen, so zeigt die letztere Gleichung, dafs die Differenz zweier auf einander folgender Werthe von ϖ, um so kleiner seyn müfste, je gröfser ν wird; mit anderen Worten, dafs alsdann: *in dem Spectrum des Lichtes, welches durch Glimmer gegangen ist, die Winkelabstände zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Absorptionslinien, von dem rothen Ende gegen das violette continuirlich abnehmen müfsten.* Zwanzig Reihen von Messungen dieser Abstände, die sich auf fast eben so viele verschiedene Glimmerplatten bezogen, haben mir aber immer ein entgegengesetztes Resultat gegeben. Die Intervalle zwischen je zwei benachbarten Absorptionsstreifen *wuchsen* vom rothen gegen das violette Ende des Spectrums, und diese Zunahme zeigte sich um so stärker und unverkennbarer, je dünner die absorbirende Platte war. — Setzte man dagegen für ν negative Zahlen, so konnte freilich für α ein *positiver* Werth gefunden werden, welcher den Beobachtungen in *der eben genannten Beziehung* genügte. Ich gestehe sogar, dafs ich eine Zeit lang an der Realität dieser Voraussetzung geglaubt habe, obgleich sie nichts anderes bedeutet, als dafs, im Glimmer, die Wellen des violetten Lichtes länger seyen, als die des ro-

Digitized by Google

then! — Eine *nähere* Untersuchung der gemessenen Werthe von w zeigte jedoch zur Genüge, dafs auch eine solche Annahme nur eine sehr oberflächliche Uebereinstimmung derselben mit den berechneten Werthen hervorbrachte, und dafs daher die Beibehaltung des Gliedes βw^2, selbst innerhalb der Gränzen meiner Beobachtungen, unerläfslich ist. Man sieht aber leicht, dafs dann durch dieses Glied die beobachtete Zunahme der ersten Differenzen von w, d. h. der Intervalle der Absorptionsstreifen, vom rothen gegen das violette Ende des Spectrums, auch mit einem *negativen* Werthe von α herbeigeführt werden kann. — Die gemessenen Werthe von w zeigten auch noch ferner, dafs ein zweigliedriger Ausdruck für die Wellenlänge (λ) zwar innerhalb der Gränzen meiner Beobachtungen genügte, dafs man ihm aber, wenn er bis zu $w > 35'$ ausgedehnt werden sollte, wohl noch ein von w^3 abhängiges Glied hinzufügen müsse.

In Folge der eben angedeuteten Beschränkung ergiebt sich aus IV folgender Ausdruck für die durch Beobachtung bestimmten Zahlen:

$$w = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2v+(2n+1)p}{2v+(2n+1)} \cdot \frac{1}{\beta}} \qquad \text{IV}^*$$

wo $p = -\alpha . W - \beta . W^2$

Ich setze nun voraus, dafs die kleinsten Ablenkungen ($D+w$), und daher auch die Werthe von w, durch Messung gefunden seyen, nicht blofs für die mit $-v' \ldots 0 \ldots +v$ bezeichneten Absorptionslinien in dem Spectrum des Lichtes, welches durch ein beliebiges Glimmerblatt hindurchgegangen ist, sondern auch für die entsprechenden Liniensysteme, welche andere Blätter, von verschiedener Dicke, geliefert haben, und dafs respective μ', $\mu'' \ldots \mu^{\varrho}$ die Anzahlen der correspondirenden Werthe von v und w für diese einzelnen Blätter bezeichnen. Man besitzt dann $\mu+\mu'+\ldots+\mu^{\varrho}$ Gleichungen von der Form IV*, zwischen $2(\varrho+1)$ Unbekannten. Das hier folgende Verzeichnifs der Beobachtungen dieser Art, welche ich bis jetzt in Rechnung genommen habe, giebt $\mu+\mu'+\ldots+\mu^{\varrho}$

Digitized by Google

$=96$ und $\varrho=5$. Es waren also 96 Gleichungen zwischen 12 Unbekannten vorhanden, und von den letzteren befanden sich 10 (nämlich 5 Werthe von W und 5 Werthe von n) zu je zweien, nur in den (μ) Gleichungen, welche einerlei Glimmerblatt geliefert hatte, während die zwei anderen α und β, auf deren Bestimmung es ankam, in jede der 96 Gleichungen eingingen.

Durch Auflösung dieser Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate habe ich

$$\alpha = -0{,}0056302$$
$$\beta = +0{,}00005580$$

erhalten, und mithin die Beziehung zwischen *den Wellenlängen verschiedener Lichtarten und den kleinsten Ablenkungen* ($32^\circ\ 40' + \omega$), *die sie in einem Münchner Flintglasprisma von* $45^\circ\ 23'\ 34''$ *erleiden*

$$\lambda = L\{1 - 0{,}0056302\,.\,\omega + 0{,}00005580\,\omega^2\}$$

Sie ist gleichbedeutend mit folgender *Abhängigkeit zwischen der Wellenlänge und dem Brechungsindex im Münchner Flintglas* (m), *für eine beliebige Lichtart:*

$$\lambda = L\{1 - 9{,}6137\,(m - 1{,}63207) + 162{,}685\,(m - 1{,}63207)^2\}$$

Ich erinnere jedoch, wie schon oben erwähnt wurde, dafs diese Ausdrücke nicht über $\omega = +35$ oder $m = 1{,}65258$ ausgedehnt werden dürfen. Es ergaben sich ferner für die fünf hiernächst angeführten Beobachtungsreihen folgende Werthe für W und n, und für die reducirten Dicken δ der Glimmerblätter, durch welche sie erhalten wurden:

für die Reihe

No. I. $W = -0',83$ $n = 128$ $\delta = \frac{257\,.\,L(1-p)}{4} = 0''',0114$ Par.

- II. $W = +0',66$ $n = 40$ $\delta = \frac{81\,.\,L(1-p)}{4} = 0''',0031$ -

- III. $W = -0',80$ $n = 128$ $\delta = \frac{257\,.\,L(1-p)}{4} = 0''',0114$ -

- IV. $W = -0',71$ $n = 95$ $\delta = \frac{191\,.\,L(1-p)}{4} = 0''',0085$ -

- V. $W = -0',22$ $n = 128$ $\delta = \frac{257\,.\,L(1-p)}{4} = 0''',0113$ -

Digitized by Google

wo p den, für die einzelnen Reihen verschiedenen, Werth: $-(\alpha W+\beta W^2)$ bedeutet. Was δ oder die Dicken der Platten betrifft, so folgt deren gegenseitiges Verhältnifs unmittelbar aus meinen Beobachtungen, ihr Ausdruck in Pariser Linien dagegen aus Fraunhofer's Bestimmung der Wellenlänge bei *seiner Linie D*, zu welcher in meinem Prisma *die kleinste Ablenkung* 32° 42′ 59″ oder $w=+2',99$ gehört, verbunden mit der nur *angenäherten Voraussetzung*, dafs sich die Wellenlängen im Glimmer zu denen in der Luft $=2:3$ verhalten. Unter dieser Voraussetzung wird namentlich:

$$L=0''',00017695 \text{ Par.}$$

Nach Ableitung dieser Resultate habe ich nun folgende Vergleichung zwischen den *beobachteten* Werthen der Ablenkung ausgelöschter Strahlen und den nach dem Ausdruck IV* *berechneten* erhalten.

Wenn das Licht vor der Zerlegung durch das *Glimmerblatt No. I* gegangen war, entsprachen:

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung	und dem Brechungsindex
p.		w	m
	32° 40′		
—17	—23′,07	—22′,89	1,61867
—16	—22,12	—21,62	
—15	—20,62	—20,36	
—14	—18,82	—19,11	
—13	—17,70	—17,85	
—12	—17,10	—16,60	
—11	—16,06	—15,33	
—10	—14,50	—14,06	
— 9	—13,27	—12,72	
— 8	—12,15	—11,39	
— 7	—10,77	— 9,65	
— 6	— 9,20	— 8,91	
— 5	— 7,63	— 7,60	
— 4	— 6,18	— 6,30	
— 3	— 4,97	— 4,99	
— 2	— 2,97	— 3,54	

Digitized by Google

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung	und dem Brechungsindex
ν.		w	m
	$32^0\ 40'$		
— 1	— 1',68	— 2',18	
0	— 0,12	— 0,83	
+ 1	+ 1,37	+ 0,54	
+ 2	+ 2,83	+ 1,91	
+ 3	+ 4,03	+ 3,32	
+ 4	+ 5,22	+ 4,73	
+ 5	+ 7,06	+ 6,18	
+ 6	+ 8,37	+ 7,63	
+ 7	+10,33	+ 9,14	
+ 8	+11,73	+10,64	
+ 9	+13,30	+12,22	
+10	+15,21	+13,84	
+11	+16,56	+15,50	
+12	+18,33	+17,24	
+13	+20,22	+19,12	
+14	+22,23	+21,01	
+15	+23,87	+23,13	
+16	+25,58	+25,25	
+17	+27,60	+27,55	
+18	+29,42	+29,86	
+19	+30,96	+32,95	
+20	+33,30	+36,05	1,65317

Die berechneten Werthe ergeben sich aus:

$$w = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2\nu + 257 . p}{2\nu + 257} \cdot \frac{1}{\beta}}$$

wenn man darin $p = +\alpha . 0{,}831 - \beta (0{,}831)^2$ setzt.

Digitized by Google

In dem Spectrum von Licht, welches durch das *Glimmerblatt No. II* gegangen war, entsprachen:

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung	und dem Brechungsindex
v		w	m
	$32^{\circ}\ 40'$		
— 8	—32',83	—32',20	1,61322
— 7	—29,12	—28,21	
— 6	—25,47	—24,20	
— 5	—21,48	—20,18	
— 4	—17,10	—16,14	
— 3	—12,65	—12,08	
— 2	— 8,15	— 7,94	
— 1	— 3,63	— 3,69	
0	+ 0,93	+ 0,66	
+ 1	+ 6,15	+ 5,21	
+ 2	+11,17	+10,60	
+ 3	+16,40	+15,20	
+ 4	+21,90	+20,98	
+ 5	+27,28	+27,49	1,64845

Die berechneten Werthe entsprechen dem Ausdrucke:

$$w = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2v+81.p}{2v+81}\cdot\frac{1}{\beta}},$$

wenn man darin $p = -\alpha.0{,}658 - \beta(0{,}658)^2$ setzt.

Digitized by Google

In dem Spectrum von Licht, welches durch das *Glimmerblatt No, III* gegangen war, entsprachen:

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung	und dem Brechungsindex
v		w	m
	$32^{\circ}\ 40'$		
−11	−15′,76	−15′,25	1,62316
−10	−14,19	−13,95	
− 9	−12,95	−12,66	
− 8	−11,97	−11,37	
− 7	−10,47	−10,07	
− 6	− 8,95	− 8,77	
+ 5	+ 7,45	+ 6,30	
+ 6	+ 9,05	+ 7,39	
+ 7	+10,72	+ 9,80	
+ 8	+12,15	+10,81	
+14	+22,07	+21,13	
+15	+23,59	+23,22	
+16	+25,35	+25,31	
+17	+26,93	+27,70	
+18	+28,72	+30,10	1,64970

Die berechneten Werthe ergeben sich aus:

$$w = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2v + 257 \cdot p}{2v + 257} \cdot \frac{1}{\beta}},$$

wenn man darin $p = +\alpha \cdot 0{,}804 - \beta(0{,}804)^2$ setzt.

Digitized by Google

Wenn das Licht vor der Zerlegung durch das *Glimmerblatt No. IV* gegangen war, entsprachen:

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung	nach dem Brechungsindex
ν		ν	m
	$32^{\circ}\ 40'$		
−10	−19′,38	−18′,27	1,62137
− 9	−17,34	−16,57	
− 8	−15,13	−14,85	
− 7	−13,27	−13,14	
− 6	−11,40	−11,41	
− 5	− 9,80	− 9,66	
− 4	− 7,58	− 7,90	
− 3	− 5,55	− 6,14	
+ 9	+19,80	+17,76	
+10	+22,10	+20,23	
+11	+24,23	+22,87	
+12	+26,43	+25,75	
+13	+28,85	+28,93	
+14	+30,97	+32,56	1,65113

Die berechneten Werthe folgen aus:

$$\varpi = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2\nu + 191 . p}{2\nu + 191} \cdot \frac{1}{\beta}},$$

wenn man darin $p = +\alpha 0{,}705 - \beta(0{,}705)^2$ setzt.

Digitized by Google

In dem Spectrum von Licht, welches durch das *Glimmerblatt No. V* gegangen war, entsprachen:

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung	und dem Brechungsindex
v		w	m
	$32^\circ\ 40'$		
−11	−16′,22	−15′,59	1,62295
−10	−14,47	−14,32	
− 9	−13,23	−13,02	
− 8	−12,17	−11,73	
− 7	−10,88	−10,45	
− 6	− 9,87	− 9,17	
+ 5	+ 6,90	+ 5,83	
+ 6	+ 8,35	+ 7,35	
+ 7	+ 9,83	+ 8,80	
+ 8	+11,32	+10,29	
+14	+21,05	+20,45	
+15	+22,67	+22,50	
+16	+23,72	+24,54	
+17	+25,39	+26,75	
+18	+28,33	+29,10	1,64912

Die berechneten Werthe folgen aus:

$$w = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2v+257}{2v+257}\cdot\frac{p}{\beta}},$$

wenn man darin $p = +\alpha.1{,}220 - \beta(1{,}220)^2$ setzt.

Es scheint mir aus dieser Vergleichung hervorzugehen, dafs die obigen Ausdrücke V und VI, die Längen der Lichtwellen als Functionen der kleinsten Ablenkungen und der Brechungsindices, welche ihnen respective für ein Prisma aus Münchner Flintglas von 45° 23′ 34″, und für eine beliebige Brechung durch dieselbe Substanz entsprechen, innerhalb der Gränzen meiner Beobachtungen zwar ziemlich genügend darstellen, dafs man ihnen aber ein drittes Glied hinzufügen müfste, um sie auch für Ablenkungen von mehr als 33° 15′ und für Brechungsindices, die gröfser sind als 1,65258, gültig zu machen. Ich hielt für jetzt die Bestimmung dieses dritten Gliedes nicht

Digitized by Google

für nöthig, weil die Anwendungen, die nun von den berechneten Werthen der Wellenlängen (λ) gemacht werden sollen, die eben genannten Gränzen nicht erreichen.

Ich werde jetzt meine Untersuchung der Absorptionen durch Joddämpfe und durch Bromdämpfe auseinandersetzen. Das bisher Angeführte bedarf zu diesem Ende nur einer geringen Erweiterung. — Der Satz, dafs die Absorption jener Dämpfe von gleicher Wirkung ist mit einer *einfachen*, *oder von nur zwei Theilen des Lichtbündels ausgeübten Interferenz*, ist nämlich gleichbedeutend mit der Behauptung, dafs die zu einander gehörigen Werthe von w und v, die sich auf die schwarzen Streifen in dem, durch die Absorption jener Dämpfe hervorgebrachten, Spectrum beziehen, folgendem mehr genannten Ausdrucke genügen:

$$w = -\frac{\alpha}{\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2v+(2n+1)p}{2v+(2n+1)} \cdot \frac{1}{\beta}},$$

mit $p = -(\alpha W + \beta W^2)$,

in welchem nunmehr keine anderen beliebigen Gröfsen als W und n enthalten sind. In der That wird durch den letzteren Umstand (durch die Erfüllung der eben genannten Gleichung) bewiesen, dafs die Längen der Lichtwellen, deren Reduction auf ein Minimum, die mit $-v' \ldots 0 \ldots +v$ bezeichneten Absorptionslinien in dem in Rede stehenden Spectren hervorgebracht hat, sich zu einander verhalten wie die Zahlen

$$(2n+1-2v) \ldots\ldots (2n+1) \ldots\ldots (2n+1+2v).$$

Ist aber dieses Verhältnifs einmal erwiesen, so dürfte man schwerlich zu seiner Erklärung eine genügendere und einfachere Voraussetzung finden als diejenige, welche ich durch den vorliegenden Aufsatz bekannt machen wollte.

In welchem Grade eben jene Gleichung der beobachteten *kleinsten Abweichung* ($D+v$) den durch *Brom*dampf hervorgebrachten Absorptionslinien genügt, ersieht man aber aus folgender Zusammenstellung von beobachteten und berechneten Werthen:

Digitized by Google

In dem Spectrum von Licht, welches durch *Brom*dämpfe gegangen war, entsprachen:

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung ν	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung w	dem Brechungsindex m	d. Anzahl der Beobachtungen war [1]):
		32° 40′		
0	— 0′,43	+ 0′,65	1,63245	$\frac{1}{4}$
+ 1	+ 1,70	+ 1,66		1
2	+ 2,53	+ 2,72		1
3	+ 3,70	+ 3,83		2
4	+ 4,90	+ 4,93		4
5	+ 5,88	+ 6,04		7
6	+ 6,98	+ 7,16		10
7	+ 8,32	+ 8,27		13
8	+ 9,50	+ 9,45		13
9	+10,78	+10,61		13
10	+12,03	+11,82		13
11	+13,28	+13,06		12
12	+14,42	+14,31		6
13	+15,55	+15,58		4
14	+16,87	+16,88		3
15	+18,10	+18,25		3
16	+19,12	+19,62		2
27	+20,12	+21,00		1
18	+21,53	+22,54		2
19	+22,83	+24,12	1,64619	$\frac{1}{2}$

Die berechneten Werthe entsprechen dem Ausdruck:

$$w = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2\nu + 341 \cdot p}{2\nu + 341} \cdot \frac{1}{\beta}},$$

wenn man darin $p = -\alpha \cdot 0{,}653 - \beta(0{,}653)^2$ setzt.

1) Ich gebe den einmaligen Einstellungen auf die mit 0 und mit 19 bezeichneten Linien nur die Gewichte $\frac{1}{2}$ und $\sqrt{\frac{1}{2}}$, weil sie unter den dabei stattfindenden Umständen unsicherer waren als die übrigen, namentlich dadurch, dafs sich vor den zuerst und auch nach den zuletzt genannten Linien nur ganz schwache zeigten, welche kaum noch (so wie bei den übrigen Einstellungen) zur Hervorhebung der ihnen nächst gelegenen beitrugen.

Digitized by Google

Ihre Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ist um so vollkommener, als diese letzteren öfter wiederholt und dadurch die zufälligen Fehler verringert wurden, welche namentlich durch nicht völlige Senkrechtheit der Axe des Prisma und durch augenblickliche Veränderungen des Nullpunktes| am Theodoliten entsprachen. Nur bei der positiven Gränze der Beobachtungszeiten zeigen sich stärkere Abweichungen, und es ist sehr beachtungswerth, dafs diese in demselben Sinne stattfinden, wie für Absorptionslinien des Glimmers, deren Entstehung durch Interferenz nicht zu bezweifeln ist.

Es folgt noch aus den vorstehenden Werthen, dafs die Absorption durch Bromdämpfe identisch ist mit der von Glimmerblättern, deren Dicke

$$\frac{341 . L(1-p)}{4} = 0''',01503 \text{ Par.}$$

beträgt, und dafs das Verspätungsintervall zwischen den zwei Theilen, in die sie ein hindurchgehendes Lichtbündel trennt, 0‴,04509 Par. ausmacht, wenn dieses Licht aus dem *Brom* im *leeren Raum* eintritt.

Es folgt hier eine ganz ähnliche Zusammenstellung meiner Versuche über die Lichtabsorption durch *Jod*dämpfe.

Digitized by Google

In dem Spectrum von Licht, welches durch *Jod*dämpfe gegangen war, entsprachen:

die Absorptionslinien mit der Bezeichnung	der beobachteten Ablenkung	der berechneten Ablenkung	dem Brechungsindex	d. Anzahl der Beobachtungen war:
ν		w	m	
	$32^0\ 40'$			
−15	−15′,55	−15′,45	1,62303	2
−14	−14,47	−14,45		2
−13	−13,39	−13,44		1
−12	−12,25	−12,43		1
−11	−11,03	−11,42		2
−10	−10,15	−10,41		2
− 9	− 9,57	− 9,39		2
− 8	− 8,72	− 8,37		2
− 7	− 7,67	− 7,35		2
− 6	− 6,59	− 6,32		2
− 5	− 5,53	− 5,29		3
− 4	− 4,48	− 4,24		3
− 3	− 3,37	− 3,19		5
− 2	− 2,20	− 2,13		5
− 1	− 1,02	− 1,06		5
0	+ 0,01	+ 0,02		5
+ 1	+ 1,32	+ 1,11		5
+ 2	+ 2,32	+ 2,20		5
+ 3	+ 3,48	+ 3,32		5
+ 4	+ 4,48	+ 4,45		5
+ 5	+ 5,65	+ 5,59		5
+ 6	+ 6,85	+ 6,74		5
+ 7	+ 7,93	+ 7,91		5
+ 8	+ 9,02	+ 9,09		4
+ 9	+10,25	+10,30		5
+10	+11,50	+11,52		5
+11	+12,59	+12,76		5
+12	+13,72	+14,02		5
+13	+14,95	+15,34	1,64105	2

Die berechneten Werthe entsprechen dem Ausdruck:

$$w = -\frac{\alpha}{2\beta} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 - \frac{2\nu + 329.p}{2\nu + 329} \cdot \frac{1}{\beta}},$$

wenn man darin $p = -\alpha 0{,}018 - \beta(0{,}018)^2$ setzt.

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und den Beobachtungen ist im Allgemeinen eben so vollkommen wie für die Absorption durch Brom, und die etwas entschiedenere Abweichungen, die sich in Beziehung auf die am stärksten abgelenkten Lichtarten zeigeu, liegen wieder in demselben Sinne, wie bei den Erscheinungen, die ohne Zweifel durch Interferenz entstanden sind. Sie würden sich demnach in beiden Fällen, durch Hinzufügung eines dritten Gliedes zu dem Ausdruck für die Wellenlängen, vermindern lassen, ohne irgendwie den hier gegebenen Beweis für die Theorie der Absorption durch *Jod*dämpfe zu schwächen.

Aufser den bisher erwähnten Absorptionslinien, welche sich durch die Hypothese einer Verspätung, die *einen* Theil der Lichtbündel betroffen hätte, vollständig erklären, zeigen sich in dem Spectrum des Lichtes, welches durch Jod- oder durch Bromdämpfe gegangen ist, unter gewissen Umständen noch ein oder zwei bei weitem breitere dunkle Streifen, welche die gewöhnlichen Linien gleichsam bedecken, oder richtiger sie *zugleich mit den lichten Zwischenräumen zwischen ihnen* undeutlicher machen. Ihre Entstehung kann eben so gut durch Interferenz erklärt werden, und man hat sie dann namentlich einem dritten Theile des Lichtbündels zuzuschreiben, dessen Verspätungsintervall ein nur *kleines Vielfache* einer halben Lichtwelle wäre. Die verschiedenen Grade von Lichtintensität, welche durch *einfache Interferenz* in dem Spectrum entstehen, müssen nämlich in der Nähe ihrer Maxima und Minima am langsamsten in einander übergehen. Es folgt daraus, dafs jeder dunkle oder beziehungsweise schwarze Streifen in einem solchen Spectrum eine gewisse Breite besitzen, und dafs diese Breiten in zwei verschiedenen Spectris sich eben so verhalten müssen, wie die in denselben vorkommenden Abstände je zweier dunklen Streifen. Während daher die dunklen Absorptionsräume wie Linien von wenigen Se-

Digitized by Google

cunden Breite erscheinen, wenn ihre Intervalle nur eine Minute betragen, so würden sie sich als Streifen von mehreren Minuten Durchmesser darstellen, wenn ihr Abstand sich der Ausdehnung des ganzen Spectrums nähert oder dieselbe sogar übertrifft. Der letztere Umstand ist aber keineswegs blofs hypothetisch. Er mufs vielmehr nothwendig eintreffen, sobald eine halbe Wellenlänge nur eine kleine Anzahl Male in dem Verspätungsintervalle, welches die Interferenz bewirkt hat, enthalten ist. Ich will beispielsweise annehmen, dafs die Wellenlängen der Lichtarten, welche am rothen und am violetten Ende des Spectrums noch eben sichtbar sind, sich wie 3 : 2 verhalten. Das ist sicher der stärkste Unterschied, den man noch für möglich halten darf, und dennoch würde selbst in diesem Falle ein gegen die Mitte des Spectrums durch Interferenz bewirktes Intensitätsminimum nur dann von einem anderen, an der äufsersten rothen oder an der äufsersten violetten Gränze, begleitet seyn, wenn das Verspätungsintervall beziehungsweise mehr als das 11fache oder mehr als das 9fache einer mittleren halben Lichtwelle betrüge. So oft also eine sonst beliebige Verspätung eines Theiles des ursprünglichen Lichtbündels keine dieser Gränzen erreicht, wird sie in der Mitte des Spectrums nur *einen* dunklen Raum hervorbringen, dessen *Breite* und *verwaschenes Ansehen* dann auf die eben angedeutete Weise dieser Vereinzelung entsprechen.

Es ist noch bemerkenswerth, dafs die Ursache, welche in den Dämpfen von Brom und Jod einen dritten, nur *schwach* verspäteten, Theil des Lichtbündels trennt, von der Dichtigkeit dieser Dämpfe abhängt. Während nämlich in dem Spectrum des Lichtes, welches man durch eine dieser Substanzen hindurchgehen läfst, die schmalen und enger an einander stehenden Linien unter allen Umständen eine gleiche Stelle behaupten, treten die breiten grauen Streifen zu ihnen hinzu, und verdecken sie

Digitized by Google

theilweise, wenn die Temperatur oder der Druck, dem man das absorbirende Mittel aussetzt, gewisse, noch näher zu untersuchende, Gränzen erreichen.

Anhang.

Die Messung des brechenden Winkels für das oben beschriebene Prisma.

Nachdem die optische Axe des Theodoliten-Fernrohrs wie gewöhnlich genau horizontal gestellt worden war, wurde sie zuerst auf einen *in derselben* und in bekannter Entfernung (d) vom Mittelpunkte des Theodoliten gelegenen Lichtpunktes gerichtet, die dazu gehörige Ablesung am Kreise gemacht, und alsdann, vor dem Objective des Fernrohrs, das Prisma so angebracht, dafs sich seine brechende Kante in der optischen Axe um (p) von dem Mittelpunkt des Theodoliten entfernt befand — und dafs auch die optische Axe *nicht allzuweit* aufserhalb der Halbirungsebene des brechenden Winkels lag.

Kamen nun, während man das Azimut des Fernrohrs änderte, die abwechselnd von der einen und von der anderen Prismafläche reflectirten Bilder jenes Lichtpunktes an das Fadenkreuz (und mithin in den Horizont) zu liegen, so stand die brechende Kante des Prismas vertical und daher senkrecht auf der Ebene des Theodoliten. Im entgegengesetzten Falle wurde aber durch dieses Prüfungsmittel, und durch die zur Bewegung des Prismas dienenden Schrauben, die senkrechte Stellung leicht herbeigeführt. — Waren dann endlich B, A und A' die Ablesungen am Kreise, während man nach einander auf den Lichtpunkt und auf dessen, von der links und von der rechts gelegenen Prismenfläche reflectirte, Bilder einstellte, so ergab sich mit:

$$\frac{p}{d} \cdot \frac{1}{\sin 1'} = m$$

Digitized by Google

der Prismenwinkel nach folgendem Ausdruck:

$$I = \frac{A'-A}{2} + m.sin.\left(\frac{A'-A}{2}\right)cos\left(B - \frac{A'+A}{2}\right) + \frac{m^2 sin\,1'}{2}, sin(A'-A).cos(2B-(A'+A))$$

Aus den Messungen $p = 111''',00$ Par. $d = 2208''',65$ Par. folgten: $m = 172',765$ $\frac{m^2 sin\,1'}{2} = 4',341$,

und daher mit $B = 29^\circ\ 33'\ 55''$,
aus den nach einander, bei verschiedenen Stellungen des Prisma, erhaltenen:

Ablesungen		der Winkel des Prisma
A	A'	I
331° 42′ 25″	58° 32′ 15′	45° 23′ 41″
338 32 10	65 16 10	23 45
334 52 28	61 38 20	23 18
345 31 45	72 13 10	23 32

oder im Mittel $I = 45^\circ\ 23'\ 34'' \pm 5''$.

Ich glaube, dafs die hier gebrauchte sehr einfache Vorrichtung am Fernrohre einen beliebigen Theodoliten auch zur Messung von Krystallwinkeln eben so tauglich macht, wie die besseren Reflexionsgoniometer. Freilich wird man nicht leicht Krystallflächen finden, welche die Bilder des Lichtpunktes eben so unentstellt reflectiren wie die Flächen Fraunhofer'scher Prismen. Die aus diesem Umstande hervorgehende Unsicherheit wird aber, wie mich dünkt, bei der Anwendung einer beliebigen Art von Reflexionsgoniometern in gleichem Maafse stattfinden.

Reduction des gemessenen Minimum der Ablenkung eines Strahles, auf das wahre (S. 537).

Die Axe, um welche man das Prisma dreht, lag, wenn sie senkrecht gemacht worden, in der Verticalebene durch die optische Axe des Fernrohrs. Auf der

Digitized by Google

Platte, welche dem Prisma als Unterlage diente, war der Endpunkt (A) jener Drehungsaxe sichtbar, so dafs dessen Entfernung (p) vom Mittelpunkt des Theoliten genau gemessen werden konnte. Legte man nun das Prisma so auf, dafs die, auf seiner Basis angegebene, Halbirungsebene des brechenden Winkels, irgendwie durch Punkt A ging, so erhielt man, wenn d die Entfernung des Lichtschlitzes vom Mittelpunkt des Theodoliten, und D' und D respective das *gemessene* und das *wahre* Minimum der Ablenkung eines Strahles bedeuten:

$$p \,.\, sin\, D' = (d - p\, cos\, D') \,.\, tang\, (D' - D)$$

oder mit $\frac{p}{d} \cdot \frac{1}{sin\, 1'} = m$, bis auf Unmerkliches:

$$D = D' + m \,.\, sin\, D' + \frac{m^2 \,.\, sin\, 1'}{2} \,.\, sin\, 2\, D'.$$

Die Gröfse p war ein für allemal zu 111‴,00 bestimmt worden. Das d ergab sich aber für jede Versuchsreihe mit grofser Schärfe dadurch, dafs eine in Pariser Linien getheilte Skale horizontal vor dem Schlitz gelegt wurde. Aus den gemessenen Winkelabständen der einzelnen Striche dieser Skale erhielt man dann d, d. h. den Abstand des vor dem Schlitze liegenden. Es ist leicht zu sehen, dafs dabei die Länge der Skale nicht einmal senkrecht auf die Gesichtslinie zu dem zuletzt genannten Striche zu seyn braucht, in dem das *Fortschreiten der Winkelabstände zwischen den einzelnen* Strichen zugleich die Neigung beider Linien kennen lehrt. Man benutzt aber eben diesen Umstand am besten, wenn man ihn zur Herbeiführung einer *so gut als vollständigen* Senkrechtheit anwendet.

Die vorstehenden Versuche enthalten einen, wie es mir scheint, genügenden Beweis, dafs, *wenigstens in zwei Fällen*, sogenannte natürliche Farben auf diejenige Weise entstehen, welche schon Newton ganz klar als die wahr-

Digitized by Google

scheinlichste ausgesprochen hatte [1]). Sie zeigen zugleich, dafs, in eben jenen Fällen, die dunklen Streifen im Spectrum (*defective lines*) nichts weiter sind als die nothwendige Folge eben dieser Farbenentstehung. An die Unzertrennlichkeit beider Verhältnisse: der Entstehung einer Farbe durch Interferenz, und der Anwesenheit von gesetzmäfsig vertheilten schwarzen Streifen in dem Spectrum, welches deren Zerlegung giebt, hat bekanntlich noch in der letzten Zeit Hr. Wrede erinnert in seinem schönen Aufsatz in diesen Annalen, Bd. 33 S. 353. Er hat jedoch nicht versucht durch Messungen zu prüfen, ob die Vertheilung der, schon früher bekannten, Absorptionsstreifen wirklich dasjenige Gesetz befolge, welches, für den Fall der Entstehung durch Interferenz, aus einer sehr einfachen geometrischen Betrachtung als nothwendig einleuchtete.

VI. *Nachträgliche Bemerkungen über einige Verbindungen des Wismuths; von W. Heintz.*

In meiner »Untersuchung einiger Verbindungen des Wismuths« [2]) führte ich die Methode, welcher sich, nach der neusten Ausgabe von Berzelius's Lehrbuch der Chemie, Arppe bedient hat, um seine Wismuthsäure darzustellen, wie sie dort beschrieben ist, wörtlich an, weil ich zu demselben Zweck genau dieselbe Methode befolgt hatte, ohne jedoch die Erscheinungen beobachten zu können, welche dort angeführt sind, woraus ich den Schlufs zu ziehen mich für berechtigt hielt, dafs ir-

1) Dafs man dabei die von ihm angenommenen *Anwandlungslängen* in dasjenige umzusetzen hat, was sie ein für allemal in der Wellentheorie vertritt, ist in der That keine erwähnungswerthe Abänderung.

2) Diese Annalen, Bd. 63 S. 55.

Digitized by Google

gend eine Verunreinigung der angewendeten Substanzen die Verschiedenheit der Erscheinungen bei Arppe's Versuchen veranlafst haben müfste.

Dieser Schlufs ist unrichtig. Jene Verschiedenheit beruht vielmehr auf einem geringen Unterschiede der Darstellungsmethoden.

Berzelius sagt nämlich nicht darin, dafs das Chlorgas in die *kochende* concentrirte Kalilösung, in der Wismuthoxyd aufgeschwemmt ist, geleitet werden solle, während Hr. Arppe, der jetzt hier anwesend ist, mir erklärte, er habe nur in diesem Falle die rothe Verbindung erhalten. Hr. Arppe hatte die Güte mir selbst seinen Versuch mit meinen Materialien zu zeigen, von deren Reinheit ich mich schon früher überzeugt hatte. Er fiel ganz so aus, wie ihn Berzelius beschrieben hat, nur dafs die über der rothen Verbindung stehende Kalilösung nicht roth gefärbt war, sondern schwach grünlich. Sie enthielt nur sehr geringe Mengen von Wismuth. Auch bei zwei späteren Versuchen, welche ich selbst anstellte, konnte ich keine Spur von rother Farbe an der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit bemerken.

Die von Hrn. Arppe in meiner Gegenwart dargestellte rothe Verbindung digerirte ich mehrfach mit Salpetersäure von 1,15 bis 1,20 spec. Gewicht, und wusch das Ungelöste mit der in meinem früheren Aufsatze genauer angeführten Vorsicht aus. Der Rückstand gab, bei 100° getrocknet, folgende Resultate.

1,8875 Grm. verloren durch Glühen in einem Strome von Kohlensäure-freier atmosphärischer Luft 0,0345 Grm. Wasser und 0,103 Grm. Sauerstoff, während 1,750 Grm. im Glasschiffchen zurückblieben. Dieser Rückstand enthielt noch etwas Kali, denn im Wasserstoff geglüht, gab er nur 0,189 Grm. Wasser, was 0,168 Grm. Sauerstoff entspricht. 1,750 Grm. Wismuthoxyd müfsten aber 0,1773 Grm. Sauerstoff gegeben haben. Auch erhielt ich, als ich

Digitized by Google

ich den Rückstand im Schiffchen in Salpetersäure auflöste, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak fällte, und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag glühte und wog, nur 1,7235 Grm. Wismuthoxyd; es waren also 1,750 — 1,7235 = 0,0265 Grm. Kali in der Verbindung noch enthalten gewesen. Die directe Bestimmung des Kalis war nicht ausführbar, weil es beim Glühen in Wasserstoff das Glasschiffchen angegriffen hatte.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung in Procenten ist also:

	Procent.
Wismuth	82,06
Sauerstoff	14,71
Kali	1,40
Wasser	1,83
	100.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Wismuthoxyds für sich in Procenten mit Weglassung des Kalis und des Wassers, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	84,80	84,18	2 Bi
Sauerstoff	15,20	15,82	5 O
	100	100.	

Aus dieser Analyse folgt offenbar, dafs die nach Arppe's Methode dargestellte Wismuthverbindung jedenfalls mehr Sauerstoff enthält, als die, deren Analyse ich in meiner früheren Arbeit angeführt habe. Diese besteht nämlich aus:

Wismuth	86,93 Proc.	Bi
Sauerstoff	13,07 Proc.	2 O
	100.	

Auf der anderen Seite fehlen aber noch 0,62 Proc. Sauerstoff, um das Resultat der Analyse mit der Berech-

Digitized by Google

gend eine Verunreinigung der angewendeten
die Verschiedenheit der Erscheinungen bei
suchen veranlaſst haben müſste.

Dieser Schluſs ist unrichtig. Jen
beruht vielmehr auf einem geringe
Darstellungsmethoden.

Berzelius sagt nämlich
Chlorgas in die *kochende* conc
Wismuthoxyd aufgeschwemmt
während Hr. Arppe, der
erklärte, er habe nur in d
dung erhalten. Hr. Ar
seinen Versuch mit me
deren Reinheit ich m
Er fiel ganz so aus
hat, nur daſs die
Kalilösung nicht
lich. Sie enthi
muth. Auch
selbst anstellt
an der über
merken.

Die
stellte
peters
das
nau
10

...m. der
...3 Grm. Sauer-
...4 Grm. Kali. Dieſs
...en Zusammensetzung:

...th	76,80
...erstoff	13,83
Kali	2,27
Wasser	7,01
	99,91.

...rechnet man hiernach die Zusammensetzung des
...uthoxyds, das in dieser Verbindung enthalten ist,
sich, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	84,74	84,18	2 Bi
Sauerstoff	15,26	15,82	5 O
	100	100.	

Dieſs stimmt mit der ersten Analyse vollkommen überein, so daſs also durch Sauerstoffverlust beim Trocknen der Substanz die Differenz in der gefundenen und

Digitized by Google

Zusammensetzung derselben nicht erklärt

her die Verbindung auf dieselbe Weise
h mit dem Unterschiede, dafs ich
tersäure sehr lange fortsetzte, in
durch mehr Wismuthoxyd aus-
se der so erhaltenen Wis-
er Sauerstoff, als ich in

n aus 2,6315 Grm.
0,0227 Grm. Kali
gende procen-

	99
	14,27
	0,79
ser	2,63
	99,68.

hieraus die Zusammensetzung der in der Ver-
vorhanden gewesenen Wismuthsäure berechnet,
findet man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	85,18	84,18	2 Bi
Sauerstoff	14,82	15,82	5 O
	100.	100.	

Da ich so durch anhaltende Digestion mit Salpetersäure das Entgegengesetzte von dem bewirkt hatte, was ich bewirken wollte, so hoffte ich durch Untersuchung des noch gar nicht mit Salpetersäure behandelten dunkelrothen Pulvers zu einem besseren Resultate zu gelangen. Ich stellte dasselbe daher mit der Vorsicht dar, dafs ich das Hindurchleiten eines schnellen Stroms von Chlorgas durch das Gemisch von Kalihydrat und Wismuthoxyd sehr lange fortsetzte, weshalb ich auch eine

Digitized by Google

nung nach der Formel Bi genau übereinstimmend zu machen. Da ich deshalb vermuthete, durch das anhaltende Trocknen bei 100° möchte auch etwas Sauerstoff mit fortgegangen seyn, so analysirte ich eine andere Portion derselben Substanz noch einmal, ohne sie vorher einer Wärme von 100° auszusetzen. Ich unterliefs jedoch bei dieser Analyse, wie bei den folgenden, die Reduction des Wismuthoxyds, welches nach dem Glühen der Substanz im Luftstrome im Glasschiffchen zurückgeblieben war, weil dadurch die directe Bestimmung des Kalis unmöglich gemacht worden wäre. Statt dessen löste ich denselben in Salpetersäure auf, schlug das Wismuthoxyd mit kohlensaurem Ammoniak nieder, und bestimmte das in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Kali als schwefelsaures Salz.

Auf diese Weise erhielt ich aus 0,856 Grm. der Substanz 0,7315 Grm. Wismuthoxyd, 0,0443 Grm. Sauerstoff, 0,060 Grm. Wasser und 0,0194 Grm. Kali. Diefs entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

Wismuth	76,80
Sauerstoff	13,83
Kali	2,27
Wasser	7,01
	99,91.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Wismuthoxyds, das in dieser Verbindung enthalten ist, für sich, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	84,74	84,18	2 Bi
Sauerstoff	15,26	15,82	5 O
	100	100.	

Diefs stimmt mit der ersten Analyse vollkommen überein, so dafs also durch Sauerstoffverlust beim Trocknen der Substanz die Differenz in der gefundenen und

Digitized by Google

berechneten Zusammensetzung derselben nicht erklärt werden kann.

Ich stellte daher die Verbindung auf dieselbe Weise nochmals dar, jedoch mit dem Unterschiede, dafs ich die Digestion mit Salpetersäure sehr lange fortsetzte, in der Voraussetzung, dafs dadurch mehr Wismuthoxyd ausgezogen würde. Die Analyse der so erhaltenen Wismuthsäure gab aber noch weniger Sauerstoff, als ich in den beiden vorigen erhielt.

2,8843 Grm. derselben bestanden aus 2,6315 Grm. Wismuthoxyd, 0,145 Grm. Sauerstoff, 0,0227 Grm. Kali und 0,0758 Grm. Wasser. Diefs giebt folgende procentische Zusammensetzung:

Wismuth	81,99
Sauerstoff	14,27
Kali	0,79
Wasser	2,63
	99,68.

Wird hieraus die Zusammensetzung der in der Verbindung vorhanden gewesenen Wismuthsäure berechnet, so findet man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	85,18	84,18	2 Bi
Sauerstoff	14,82	15,82	5 O
	100.	100.	

Da ich so durch anhaltende Digestion mit Salpetersäure das Entgegengesetzte von dem bewirkt hatte, was ich bewirken wollte, so hoffte ich durch Untersuchung des noch gar nicht mit Salpetersäure behandelten dunkelrothen Pulvers zu einem besseren Resultate zu gelangen. Ich stellte dasselbe daher mit der Vorsicht dar, dafs ich das Hindurchleiten eines schnellen Stroms von Chlorgas durch das Gemisch von Kalihydrat und Wismuthoxyd sehr lange fortsetzte, weshalb ich auch eine

Digitized by Google

sehr grofse Quantität Kali zu dem Versuche anwenden mufste.

0,9025 Grm. der bei 100° getrockneten, mit Salpetersäure nicht behandelten Substanz gaben bei der Untersuchung 0,719 Grm. Wismuthoxyd, 0,0422 Grm. Sauerstoff, 0,1168 Grm. Kali und 0,021 Grm. Wasser. Diefs beträgt in Procenten:

Wismuth	71,59
Sauerstoff	12,75
Kali	12,94
Wasser	2,33
	99,61.

Berechnet man sonach die Zusammensetzung der Wismuthsäure, welche in dieser Verbindung vorhanden war, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	84,88	84,18	2Bi
Sauerstoff	15,12	15,82	5O
	100	100.	

Auch auf diese Weise ist es mir also nicht gelungen eine Wismuthsäure darzustellen, deren Analyse Zahlen lieferte, die mit der nach der Formel berechneten genau übereinstimmten. Dennoch scheint mir dieselbe dadurch bestätigt zu werden, da wohl nichts wahrscheinlicher ist, als dafs eine geringe Menge Wismuthoxyd oder im Allgemeinen von einer niedrigeren Oxydationsstufe des Wismuths dem wismuthsauren Kali beigemengt gewesen seyn möchte.

Folgende Betrachtung bestätigt diefs. Der Sauerstoffgehalt des Kalis verhält sich nach der Analyse in dieser Verbindung zu dem des Wassers ziemlich genau wie 1 : 1. In der gefundenen Quantität Kali sind 2,19, im Wasser 2,07 Sauerstoff enthalten. Nimmt man nun an, ein Atom Kali sey in der analysirten Substanz mit

Digitized by Google

einem Atom Wasser und einem Atom Wismuthsäure $=\ddot{\dot{B}}i$ vereinigt, und berechnet man danach die Quantität derselben, so findet man 69,34 dieser Verbindung, welche aus 10,97 Sauerstoff und 58,37 Wismuth bestehen würde. Gefunden war aber 12,75 Sauerstoff und 71,59 Wismuth. Es bleiben also noch 1,78 Sauerstoff und 13,22 Wismuth übrig, welche nicht in Verbindung mit dem Kali und Wasser gewesen seyn konnten. 13,22 Wismuth würden aber 1,49 Sauerstoff aufnehmen, um Wismuthoxyd zu bilden, also nur um 0,29 weniger, als die Rechnung ergeben hat. Es scheint also daraus hervorzugehen, dafs die analysirte Substanz in der That eine Mischung von Wismuthoxyd $=\ddot{\dot{B}}i$ und wasserhaltigem wismuthsauren Kali $=\ddot{\dot{B}}i\,\dot{K}+\dot{H}$ sey.

Wenn ich auch auf diese Rechnung nicht grofsen Werth legen will, so scheint mir doch mit Bestimmtheit aus der Analyse hervorzugehen, dafs der Name Säure dieser Oxydationsstufe des Wismuths mit Recht ertheilt wird, da sie eine so bedeutende Menge Kali zu binden im Stande ist. Ob aber wirklich die rothe Substanz ein Gemenge von Wismuthoxyd und wasserhaltigem wismuthsauren Kali ist, das kann erst dann als bewiesen betrachtet werden, wenn es gelungen seyn wird, die Verbindung frei von Wismuthoxyd darzustellen.

Ich kann jedoch nicht unterlassen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, wie grofs die Analogie ist, welche, nach Arppe's und meinen Versuchen, zwischen den Verbindungen des Wismuths und denen des Antimons stattfindet. Von beiden Metallen kennen wir keine niedrigere Oxydationsstufe, als die des Oxyds $=\ddot{\dot{R}}$ darstellen. Die grofse Aehnlichkeit vieler entsprechenden Verbindungen dieser Oxyde mit Säuren ist allgemein bekannt. Ferner bilden beide Metalle ein Oxyd, das auf ein Atom Metall zwei Atome Sauerstoff enthält. Diese Verbindungen haben beide die Eigenschaft, sich

Digitized by Google

mit Kali zu unlöslichen Körpern zu vereinigen, ohne dafs man daraus den Schlufs ziehen könnte, dafs sie eigenthümliche Säuren seyen. Man kann sie wenigstens auch als Verbindungen der folgenden Säure mit dem Oxyde betrachten. Endlich bilden beide eine wahre Säure, die auf zwei Atome Metall fünf Atome Sauerstoff enthält und in Wasser unlöslich ist.

Wie nothwendig es ist, eine sehr concentrirte Kalilösung zur Erzeugung der Wismuthsäure anzuwenden, zeigte mir ein allein um deswillen verunglückter Versuch sie darzustellen. Eine nur um Weniges vermehrte Verdünnung derselben hatte zur Folge, dafs das Wismuthoxyd durch Chlorgas nicht in ein rothes, sondern in ein fast schwarzes Pulver verwandelt wurde. Als darauf der ausgewaschene Niederschlag mit Salpetersäure mehrfach digerirt wurde, nahm er die braune Farbe an, welche dem Wismuthsuperoxyd eigen ist. Es schien mir daher wohl der Mühe werth zu seyn, zu untersuchen, ob dieser Niederschlag nicht in der That Wismuthsuperoxyd sey.

Aus 1,233 Grm. dieser Substanz erhielt ich 1,147 Grm. Wismuthoxyd, 0,0443 Grm. Sauerstoff, 0,025 Grm. Kali und 0,0192 Grm. Wasser. Diefs giebt in Procenten:

Wismuth	83,60
Sauerstoff	13,03
Kali	2,03
Wasser	1,56
	100,22.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des in der Verbindung enthaltenen Oxyds des Wismuths mit Weglassung des Kalis und des Wassers, so findet man:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuth	86,52	86,93	Bi
Sauerstoff	13,48	13,07	3O
	100	100.	

Digitized by Google

Es geht hieraus hervor, dafs in der That auch auf diese Weise dasselbe Wismuthsuperoxyd erhalten wird, welches ich früher durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Wismuthoxyd und warmer, höchst concentrirter Kalilösung, und nachherige Digestion des ausgewaschenen Niederschlags mit Salpetersäure dargestellt habe. Die Zusammensetzung des in dem vorliegenden Falle vor der Digestion mit Salpetersäure erhaltenen schwarzen Pulvers habe ich nicht ermittelt. Wahrscheinlich ist es eine Verbindung von Wismuthsuperoxyd mit Kali in einem anderen Verhältnifs, als dasjenige, welches dem in meiner früheren Abhandlung über diesen Gegenstand besprochenen Wismuthsuperoxyd-Kali entspricht.

Da ich weifs, dafs Hr. Arppe im Laboratorium des Hrn. Geh. Raths Mitscherlich mit weiterem Verfolg seiner Arbeit über die Verbindungen des Wismuths beschäftigt ist, andererseits aber meine Zeit durch verschiedene Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie in Anspruch genommen ist, so überlasse ich gern jenem talentvollen Chemiker dieses nicht uninteressante Feld zur Untersuchung. Ich habe nur noch einige Versuche hinzuzufügen, die ich zur Darstellung eines Wismuthoxyduls angestellt habe.

Ich hoffte nämlich, dafs das phosphorsaure Wismuthoxyd durch reducirende Mittel nur so weit von Sauerstoff befreit werden würde, dafs daraus ein phosphorsaures Wismuthoxydul sich erzeugte. Wenn auch in Beziehung darauf die folgenden Versuche verneinend antworteten, so kann ich doch nicht unterlassen ihre Resultate hier anzuführen.

Das zu den Versuchen angewendete phosphorsaure Wismuthoxyd wurde durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure mit phosphorsaurem Natron dargestellt. Da es in Salpetersäure nur sehr schwer sich auflöst, so erhält man es durch

Digitized by Google

Auswaschen mit nach und nach immer verdünnterer Salpetersäure leicht rein. Es ist ein weifses krystallinisches Pulver, das, über einer Berzelius'schen Lampe erhitzt, nur Spuren von Wasser abgiebt, und dabei nicht schmilzt.

Wird es in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so reducirt sich sowohl das Wismuthoxyd als die Phosphorsäure; es entsteht Phosphorwismuth, das aber wiederum bei der angewendeten Hitze den Phosphor zum Theil fahren läfst. Es bleibt also ein phosphorhaltiges Wismuth zurück, während Wasser und Phosphor sich verflüchtigen.

Ganz anders verhält sich das Kohlenoxydgas. In einem aus Oxalsäure und Schwefelsäure erzeugten Gemisch desselben mit Kohlensäure konnte bei der Hitze, welche ein Glasrohr aushält, keine Veränderung an diesem Salze bemerkt werden. Es zeigt sich also auch hier, dafs dieses Gas weit schwächer reducirend wirkt, als Wasserstoffgas.

Schmilzt man Wismuthoxyd mit Phosphorsalz zusammen, und erhitzt die Masse im Wasserstoffstrom, so wird gleichfalls metallisches Wismuth ausgeschieden. Im Kohlenoxydgase dagegen konnte ich keine deutliche Reduction des Oxyds hervorbringen; das Platinschiffchen, in welchem die geschmolzene Masse sich befand, zeigte nur an einigen Stellen dunklere Flecke, als wenn hier eine Legirung von Platin mit Wismuth entstanden wäre. Wurde die geschmolzene Masse mit Wasser ausgekocht und der unlösliche Rückstand abfiltrirt und ausgewaschen, so blieb ein weifses pulvriges phosphorsaures Wismuthoxyd zurück, das mit dem durch phosphorsaures Natron gefällten in seinen Eigenschaften übereinstimmte, nur war es vor dem Löthrohre schmelzbar, was das auf nassem Wege bereitete nicht ist.

Endlich habe ich noch die Analyse des auf nassem Wege dargestellten Wismuthoxyds anzuführen.

0,7153 Grm. des geglühten Salzes wurden in Salz-

Digitized by Google

säure, worin es weit leichter löslich ist, als in Salpetersäure, aufgelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, und auf die gewöhnliche Weise das Wismuthoxyd bestimmt. Ich erhielt 0,549 Grm. Aus der vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit suchte ich die Phosphorsäure nach der Berthier'schen Methode mittelst Eisen zu bestimmen; allein obgleich ich auf eine Menge von 0,1663 Grm. Phosphorsäure, die höchstens vorhanden seyn konnten, fast 0,5 Grm. Eisen anwendete, so enthielt doch die von dem Phosphorsäure enthaltenden Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit noch ziemlich viel von dieser Säure, woraus hervorgeht, dafs man nach dieser Methode nicht ein genaues Resultat zu erhalten hoffen darf. Berechnet man aber die Phosphorsäure nach Bestimmung des Wismuthoxyds aus dem Verlust, so erhält man folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	76,75	76,84	$\dddot{B}i$
Phosphorsäure	23,25	23,16	$\ddot{P}$
	100	100.	

Um aber die Phosphorsäure auch direct zu bestimmen, analysirte ich eine neu dargestellte Probe des Salzes auf die Weise, dafs ich nach Abscheidung des Wismuthoxyds die Phosphorsäure mit Chlorcalcium und Ammoniak bei möglichstem Abschlufs der Luft fällte. Der so erhaltene phosphorsaure Kalk wurde geglüht und gewogen, dann in Salzsäure wieder aufgelöst, wobei keine Spur von Kohlensäure sich entwickelte, und mit Schwefelsäure und Alkohol der Kalk niedergeschlagen und bestimmt. Ich fand also die Menge der Phosphorsäure dadurch, dafs ich die so gefundene Quantität Kalkerde von der des phosphorsauren Kalks abzog.

Aus 0,7215 Grm. des geglühten Salzes erhielt ich 0,552 Grm. Wismuthoxyd und 0,364 Grm. phosphorsauren Kalk, der, wie oben erwähnt, behandelt, 0,4755

Digitized by Google

Grm. schwefelsaure Kalkerde lieferte. Es waren also 0,1665 Grm. Phosphorsäure in der Verbindung gewesen. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	76,51	76,84	$\dddot{Bi}$
Phosphorsäure	23,08	23,16	$\ddot{P}$
	99,59	100.	

Die Formel für diese Verbindung ist also:

$$\ddot{P}\,\dddot{Bi}.$$

Berlin, den 19. December 1844.

VII. *Ueber das Terpentinölhydrat; von C. Rammelsberg.*

Blanchet und Sell [1]) haben diese Substanz zuerst untersucht, und darin gefunden:

Kohlenstoff	70,91
Wasserstoff	12,05
Sauerstoff	17,04
	100.

woraus sie die Formel $C^{10}H^{20}O^2$ oder $C^{10}H^{16}+2H^2O$ ableiteten.

Dumas und Peligot [2]) erwähnten später eines krystallisirten Hydrates des Terpentinöls, dessen Zusammensetzung war:

Kohlenstoff	63,8
Wasserstoff	11,4
Sauerstoff	24,8
	100

1) Annalen der Pharm. Bd. 6, S. 267.

2) *Annal. Chim. Phys. T. LVII p.* 334.

Digitized by Google

und erhielten dasselbe Resultat an Krystallen aus Basilicum- und Kardamomöl. Sie schlossen daraus, die Verbindung sey $C^{10}H^{22}O^3 = C^{10}H^{16} + 3H^2O$.

Wiggers [1]) und Hertz [2]) haben aufserdem Beobachtungen über die Bildung dieser Substanz mitgetheilt, deren Zusammensetzung, nach Mitscherlich, die von Dumas und Peligot gefundene ist [3]).

Ich erhielt vor längerer Zeit einige wohl ausgebildete Krystalle dieser Substanz, welche eine nähere krystallographische Bestimmung zuliefsen; sie hatten sich beim Aufbewahren eines officinellen Gemisches von Terpentinöl, Salzsäure, *Spirit. Cochlear.* und *Spirit. Serpylli* abgesetzt.

Da die bisherigen Analysen um 1 At. Wasser differiren, so stellte ich eine Elementaranalyse mit den schwach bräunlich gefärbten Krystallen an, welche folgendes Resultat gab:

0,462 Grm. der Substanz, mit Kupferoxyd in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt, lieferten 1,085 Kohlensäure =0,29591 Kohlenstoff und 0,445 Wasser =0,04899 Wasserstoff, mithin in 100 Theilen:

Kohlenstoff	64,05
Wasserstoff	10,61
Sauerstoff	25,34
	100.

Diese, mit den Angaben von Dumas und Mitscherlich übereinstimmende Zusammensetzung giebt bei der Berechnung:

10 At.	Kohlenstoff	750,00	=63,17
22 -	Wasserstoff	137,28	=11,56
3 -	Sauerstoff	300,00	=25,27
		1187,28	100.

1) Annalen der Pharmacie, Bd. 33 S. 358.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 44 S. 190.

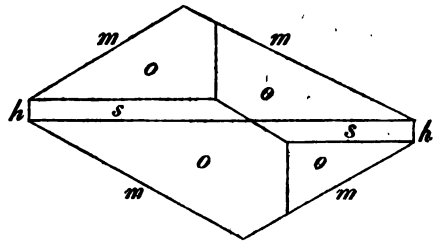
3) Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. 1, 426.

Digitized by Google

Da keine Reinigung der Substanz durch Umkrystallisiren vorangegangen war, um die Krystalle, auf deren Bestimmung es vorzugsweise ankam, nicht zu verlieren, so konnte das Resultat auch nicht ganz genau ausfallen.

Die Krystalle sind rhombische Prismen, zuweilen mit einer Abstumpfung der scharfen Seitenkanten; in der Endigung eine vierflächige Zuspitzung, einem Rhombenoctaëder angehörend, dessen schärfere Endkanten zuweilen durch ein auf die scharfen Seitenkanten des Prismas aufgesetztes Flächenpaar abgestumpft sind. Sie gehören mithin zum ein- und einaxigen (zwei- und zweigliedrigen) System.

Folgende Figur ist eine Ansicht des Krystalls von den Endflächen aus:



I. Durch Messung mit dem Reflexionsgoniometer fand ich die schärfere Neigung der Prismenflächen $m : m$, welche die besten Bilder gaben, als Mittel von fünf Beobachtungen $= 77° 37'$. Daraus folgt der stumpfe Winkel des Prismas, oder $m : m = 102° 23'$.

II. Als Mittel von sieben Messungen ergab sich die Neigung von $m : 0$, oder einer Prismenfläche zu der des Rhombenoctaëders $= 126° 58'$.

Nehmen wir, mit Weifs, die kürzere Diagonale parallel der Axe a, die längere parallel b, und stellen Axe c senkrecht, so folgt aus II die Neigung der Octaëderflächen zur Axe $c = 53° 2'$.

Digitized by Google

III. Die Neigung zweier Octaëderflächen in den schärferen Endkanten fand sich $=125° 18'$, doch waren die Bilder nicht scharf genug zu einer genauen Beobachtung.

Die Flächen h und s habe ich nur an einigen Krystallen beobachtet, die ich nicht messen konnte.

Mittelst der bekannten Formeln für das zwei- und zweigliedrige System berechnen sich aus I und II folgende Winkelgrößen:

$O : O$ in den schärferen Endkanten $=124° 6' 47''$.

$O : O$ in den stumpferen Endkanten $=135° 43' 8'',4$.

$O : O$ in den Seitenkanten $=73° 56'$.

$O : s = 152° 3' 23'',5$.

Die schärferen Endkanten $\frac{o}{o}$ oder deren Abstumpfungsflächen s in den Seitenkanten des Rhombenoctaëders $=50° 30' 21'',32$.

Dieselben in den Endkanten $=129° 29' 38'',68$.

Dieselben: Axe $b = 25° 15' 10'',66$.

Dieselben: Axe $c = 64° 44' 49'',34$.

Die stumpferen Endkanten $\frac{o}{o}$ in den Seitenkanten des Rhombenoctaëders $=60° 50' 7'',4$.

Dieselben: Axe $a = 30° 25' 3'',7$.

Dieselben in den Endecken $=119° 9' 52'',6$.

Dieselben: Axe $c = 59° 34' 56'',3$.

$O : O$ jenseits der Axe $c = 106° 4'$.

$m : h = 128° 48' 30''$.

$h : s = 115° 15' 10'',66$.

Berechnet man das Axenverhältniß, so ist die Axe a die Tangente des halben scharfen Winkels des Prismas, d. h. von $38° 48' 30''$, während Axe c die Tangente des Neigungswinkels der schärferen Endkanten: b, d. h. von $25° 15' 10'',66$ ist; daraus folgt:

$b : a = 1 : lg\ tg\ 38° 48' 30'' = 9,9053965 = lg\ 0,80426$ und:

Digitized by Google

$b : c = 1 : lg\ tg\ 25° 15''' 10{,}66 = 9{,}6736602 = lg\ 0{,}47169.$

Also:

$a : b : c = 0{,}80426 : 1 : 0{,}47169.$

VIII. *Ueber ein in den Nadeln von pinus silvestris enthaltenes ätherisches Oel; von Robert Hagen.*

Bei der Darstellung der sogenannten *Waldwolle* aus den Nadeln von *pinus silvestris* gewinnt Hr. Weifs, in Ziegenhals, als Nebenproduct ein ätherisches Oel in nicht unbeträchtlicher Menge, indem er die Nadeln anhaltend mit Wasser kocht und die entweichenden Wasserdämpfe condensirt, wobei sich auf der Oberfläche des condensirten Wassers eine Oelschicht ansammelt, die, je nach dem verschiedenen Alter der angewandten Nadeln, eine mehr oder weniger gelbgrüne Farbe besitzt.

Hr. Weifs hatte die Güte mir sowohl eine Quantität des ätherischen Oels, als auch des mit dem Oele übergegangenen Wassers zur Untersuchung zu übergeben; letzteres besafs eine schwach saure Reaction, die von einem geringen Gehalte an Ameisensäure herrührte.

Das ätherische Oel ist dünnflüssig, besitzt eine gelblichgrüne Farbe, einen angenehmen aromatischen Geruch, der an Lavendelöl erinnert, verbrennt, angezündet, mit stark rufsender Flamme, und hat ein specifisches Gewicht von 0,8859 bei einer Temperatur von 12° C.; in Alkohol und in Aether ist es löslich, und zwar in ersterem in um so gröfserer Menge, je wasserfreier er ist. Kautschuck wird von dem Oele mit eben so grofser Leichtigkeit wie von Terpentinöl gelöst. Für sich der Destillation unterworfen, geräth es über 100° in's Ko-

Digitized by Google

chen, wobei, unter fortwährendem Steigen des Siedpunkts, anfangs ein farbloses, später ein gelblich gefärbtes Oel überdestillirt. In der Retorte bleibt eine geringe Quantität eines braunen Harzes, das sich bei weiterer Erhitzung in stinkende Gase und zurückbleibende Kohle verwandelt.

Wird das rohe Oel mit Wasser der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen ein dünnflüssiges farbloses Oel über, während in der Retorte eine geringe Quantität eines grünen zähflüssigen Oeles zurückbleibt. Das dünnflüssige Oel bricht das Licht stark, besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und ein specifisches Gewicht von 0,868 bei 12° C.; von schmelzendem Kalihydrat destillirt es ohne Veränderung seines Geruches ab; wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalium in Berührung gebracht, so zeigt sich keine Reaction, beim Erwärmen färbt es sich jedoch unter Ausscheidung von braunen Flocken gelb. Von einer durch Chlorcalcium getrockneten Quantität dieses Oeles gaben, der Elementaranalyse unterworfen:

I. 0,3135 1,001 Kohlensäure und 0,3245 Wasser
II. 0,222 0,7075 - - 0,234 -

oder im Hundert:

	I.	II.
Kohlenstoff	88,287	88,126
Wasserstoff	11,502	11,711
	99,789	99,837.

Dieses Oel hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Terpentinöl, ist jedoch in seinem Geruch, wie in seinem Verhalten zu trocknem salzsaurem Gase wesentlich von demselben verschieden. Leitet man einen Strom trocknen salzsauren Gases durch dieses Oel, so absorbirt es dasselbe unter Wärmeentwicklung in bedeutender Quantität und nimmt dabei eine schwarzbraune Farbe an, giebt jedoch nur sehr schwierig

Digitized by Google

einen festen Campher. Obwohl ich zu wiederholten Malen mehrere Unzen dieses Oeles der Einwirkung von salzsaurem Gase unterworfen habe, so gelang es mir jedoch nur ein Mal eine geringe Quantität eines festen Camphers zu erhalten, die jedoch leider nicht zu einer Elementaranalyse ausreichte.

Es geht aus dem Obenstehenden hervor, dafs, eben so wie es bei den Nadeln von *pinus abies* durch Wöhler[1]) nachgewiesen ist, in den Nadeln von *pinus silvestris* ein eigenthümliches, dem Terpentinöl isomeres Oel enthalten ist.

IX. *Ueber einige im Kreise der Kohlenzinkkette beobachteten Lichterscheinungen;*

von W. Th. Casselmann.

[Aus dessen Inaugural-Dissertation: *Ueber die galvanische Kohlenzinkkette etc.* (Marburg 1843), als Zusatz zu S. 476 des vorigen Hefts.]

Schliefst man eine vielpaarige galvanische Säule durch zwei sich berührende Kohlenspitzen, so beginnen die Berührungspunkte zu glühen, und werden die Spitzen dann von einander entfernt, so zeigt sich zwischen ihnen ein äufserst intensiver Lichtbogen, der schon sehr häufig beobachtet, aber bisher noch nicht Gegenstand genauerer Untersuchungen gewesen ist.

Er hat zwei fast weifs glühende Punkte, von denen der gröfste Theil seiner Leuchtkraft auszugehen scheint, zu Anfangspunkten, welche ursprünglich mit den Berührungsstellen zusammenfallen, später aber nach einem complicirten Gesetze, worüber weiterhin mehr, ihre Stellung verändern. Er bildet von da aus einen cylindrischen

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 47 S. 237.

Digitized by Google

schen oder ellipsoïdischen (oberseits convexen und nach der Mitte hin verdickten) Bogen, dessen äufsere Begränzungsfläche ebenfalls ein höchst intensives Licht aussendet, während der innere Theil nicht leuchtend zu seyn scheint.

So lange er sich zeigt, sieht man deutlich Kohlenpartikel von der als Anode [1]) dienenden Kohle zur Kathode übergeführt werden, und in jener eine Vertiefung, auf dieser eine Erhabenheit entstehen, welcher Umstand vermuthen läfst, dafs der Lichtglanz durch äufserst kleine glänzende Kohlentheilchen bewirkt wird, die in grofser Anzahl vom Strome mit fortgerissen werden. Ueberläfst man die Kohlen sich selbst, so wird, da stets etwas Kohle verbrennt, ihre Entfernung von einander immer gröfser, und der Lichtbogen immer gestreckter, so dafs er zuletzt aus zwei konischen Flammen zu bestehen scheint, die an ihren Anfangspunkten am stärksten, und in ihrer Vereinigung am schwächsten leuchten. Wird endlich die Entfernung so grofs, dafs der Strom die leitenden Kohlentheilchen nicht mehr von der einen Kohle zur andern hinüber zu bewegen vermag, so erlischt die Flamme. Die stete Bewegung der Kohlentheilchen, so wie die durch dieselbe erhitzte Luft bewirken, dafs die äufsere Begränzung des Lichtbogens in keinem Falle schroff abgeschnitten, sondern in eine schwächer leuchtende Atmosphäre zu verlaufen scheint, die nach oben sich weiter ausdehnt als nach unten.

Bildet rohe Kohle, so zubereitet wie die negativen Erregerplatten der Säule selbst, die beiden Lichterzeuger, so zeigt sich der Bogen nur so lange zwischen ihnen, als sie nicht über 5^{mm} von einander entfernt sind [2]); die

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 33 S. 303.

2) Diese Maafsangaben beziehen sich natürlich nur auf eine Säule von der Stärke der angewandten. — [Die Zubereitung der zu diesen Versuchen angewandten Bunsen'schen Kohle findet sich beschrieben in dies. Annal. Bd. 55 S. 265. *P.*]

Digitized by Google

Flamme selbst ist unruhig und von einem knisternden Geräusch begleitet. Werden aber zwei Kohlenspitzen vorher in verschiedene Lösungen, zum Beispiel von salpetersaurem Strontian, Borsäure etc., eingetaucht, stark geglüht, so zeigt sich, nach vorgängiger Berührung, ein sehr ruhiger, je nach der angewandten Substanz verschieden gefärbter Lichtbogen, der selbst bei einer Entfernung von 7 bis 8^{mm} nicht erlischt, und von keinem bemerkbaren Geräusch begleitet ist.

Interessant ist es, die Leuchtkraft des Lichts dieses Flammenbogens mit der anderer Lichtquellen zu vergleichen; ich habe daher im Vergleich zu der Lichtintensität einer gewöhnlichen Stearinkerze die der Lichtbogen gemessen, welche rohe und in Lösungen von salpetersaurer Strontianerde, Aetzkali, salpetersaurem Kupferoxyd, Chlorzink, Kochsalz, Borsäure, Borax und schwefelsaurem Natron eingetauchte Kohlen erzeugten. Die Kupfer-, Borsäure- und Strontian-Flammen zeigten beziehungsweise eine bläuliche, grünliche und rothe, die anderen eine mehr oder weniger gelbe Färbung.

Die bisher üblichen Methoden der Lichtmessung sind zur Vergleichung zweier sehr verschieden intensiver und verschieden gefärbter Lichter vollkommen unbrauchbar, weil die verschiedenen Farben stets durchaus falsche Resultate bedingen; ich wandte daher ein vom Hrn. Prof. Bunsen zu diesem Zweck eigends construirtes Photometer als Mefsinstrument an, bei welchem jene Fehlerquelle nur in höchst geringem Maafse zu befürchten ist [1]).

Sein wesentlichster Theil ist ein Stückchen feines Papier von rechteckiger Form, 4 bis 5^{mm} breit und 10 bis 12^{mm} lang, welches zwischen zwei andere quadratische Stückchen desselben Papiers von etwa 6 bis 7 Quadratcentm. Gröfse gelegt wird. Letztere werden wieder zwischen zwei mattgeschliffene Glasplatten von derselben Gröfse gelegt.

In dem unteren Theil der einen Seitenwand eines

1) Kurz beschrieben schon in d. Annal. Bd. 60 S. 403.

Digitized by Google

ringe verschlossenen prismatischen Holzkastens befindet sich eine kreisrunde Oeffnung von 2 bis 3 Centimeter Durchmesser, hinter welche jene zusammengeschichteten Platten so gelegt und durch hölzerne Querleisten festgeklemmt werden, dafs das kleinste Papierstückchen in der Mitte des Kreises sich befindet. Wo die Axe des Kastens den Boden und die Decke trifft, werden ebenfalls kreisrunde Löcher eingeschnitten, und die ganze Vorrichtung auf eine möglichst gleichförmig brennende Benkler'sche Lampe so aufgesetzt, dafs der Glascylinder derselben durch diese Löcher geht, und die Flamme mit dem Papierstückchen in einer und derselben horizontalen Linie liegt.

In einem vollkommen verdunkeltem Zimmer erblickt man dann nur die Oeffnung dieses Instruments transparent erleuchtet, und zwar so, dafs das kleine Papierstückchen in der Mitte dunkler gegen seine Umgebung erscheint. Zur bequemen Bezeichnung will ich ersteres P, letztere U und die Lampenflamme L nennen.

Nähert man nun in einer Linie mit P und L von vorn gegen U ein zweites Licht l, so bemerkt man zuerst keine auffallende Veränderung in dem Unterschiede der Beleuchtung von P und U. Ist jedoch das Licht l an U so nahe gerückt, dafs seine Wirkung darauf die von L übertrifft, so erscheint P gegen U heller. Zwischen beiden Zuständen liegt einer in der Mitte, in welchem beide gleich hell sind, und die Entfernung $= z$ von U, in der l diesen Zustand hervorruft, ist das, was durch das Instrument zunächst bestimmt werden soll.

Wenn l und L nicht Licht von einerlei Farbe ausstrahlen, so sind auch P und U, jedoch nur in äufserst geringem Grade, verschieden gefärbt. Dennoch hält es auch in diesem Fall nicht schwer, die Gröfse von z genau zu bestimmen. Experimentirt man nämlich in der Art, dafs l gegen U bald über z genähert, bald darüber entfernt, und P dadurch gegen U abwechselnd, bald

Digitized by Google

evident heller, bald evident dunkler erscheint, so kann man z in immer engere und engere Gränzen einschliefsen; und nimmt man vielleicht noch gewisse Merkmale zu Hülfe, z. B. die beginnende Verdunklung eines Theils von P, etwa der Ränder, der oberen oder unteren Hälfte etc., so gelangt man bald zu der nöthigen Uebung, um z fast absolut genau bestimmen zu können. Bedingt ein anderes Licht l_1 den Zustand gleicher Beleuchtung von P und U aus der Entfernung z_1, so verhalten sich die Gesammtintensitäten von l und l_1 wie $z^2 : z_1^2$.

Zur schätzenden Vergleichung des Lichts der erwähnten Flammenbogen mit dem einer gewöhnlichen Stearinkerze ist dieses Instrument vollkommen ausreichend, weil bei ihr selbst ein Fehler von 1 bis 2 Zollen nicht in Betracht kommen kann. Wollte man jedoch absolut genaue Messungen mit ihm vornehmen, so müfste man natürlich eine stets gleichmäfsig brennende Flamme statt L anwenden. In jedem Falle giebt es aber genauere Resultate als die Methoden von Rumford und Ritchie, weil die der letzteren durch Farbenverschiedenheit bedeutend unsicher werden.

Um die Genauigkeit dieses neuen Lichtmaafses mit dem Rumford'schen zu vergleichen, stellte ich folgende Versuche an:

1) Es wurde das z für eine gewöhnliche Stearinkerze 20 Mal hinter einander bestimmt, und daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate [1]) der mittlere Fehler m, den man bei einer solchen Anzahl von Beobachtungen für jede einzelne, und der μ, den man für das Mittel fürchten mufs, beide in Zollen berechnet.

1) Gerling: Die Ausgleichungsrechnung der practischen Geometrie, S. 38 bis 42.

Digitized by Google

Gröfse von z in Zollen.	Abweichung vom Mittel.	Gröfse von z in Zollen.	Abweichung vom Mittel.
5,25	—0,0825	5,10	+0,0675
5,40	—0,2325	5,00	+0,1675
5,00	+0,1675	5,10	+0,0675
5,30	—0,1325	5,10	+0,0675
5,20	—0,0325	5,00	+0,1675
5,00	+0,1675	5,20	—0,0325
5,20	—0,0325	5,20	—0,0325
5,10	+0,0675	5,30	—0,1325
5,25	—0,0825	5,25	—0,0825
5,20	—0,0325	5,20	—0,0325

Mittel $=5'',1675$; $m=0'',11524$; $\mu=0'',02577$.

2) Die Lampe von dem aufgesetzten Kasten befreit, erleuchtete aus einer Entfernung von 8″,5 einen 0″,75 dicken cylindrischen Holzstab, der seinen Schatten auf eine 4″,6 von ihm entfernte weifse Fläche warf. Es wurde eine Stearinkerze so aufgestellt, dafs der durch sie bewirkte zweite Schatten des Holzstabes dicht neben den ersten fiel, und demselben genau gleich erschien. Der erste Schatten hatte eine gelbliche, der zweite eine bläuliche Färbung. Die Entfernung der Stearinkerze von dem Stabe wurde gemessen und die Beobachtung 20 Mal wiederholt. Wie man sieht, weichen die Beobachtungen mehr von einander ab, wie die obigen, weshalb sich nach derselben Rechnungsmethode ein gröfserer zu befürchtender Fehler ergiebt, sowohl für die einzelne Beobachtungen als für das gezogene Mittel.

Einzelne Beobachtung in Zollen.	Abweichung vom Mittel	Einzelne Beobachtung in Zollen.	Abweichung vom Mittel.
5,5	—0,355	5,5	—0,355
5,1	+0,045	4,8	+0,345
5,1	+0,045	5,4	—0,255
4,8	+0,345	5,0	+0,145
5,1	+0,045	5,6	—0,455
5,1	+0,045	5,0	+0,145

Digitized by Google

Einzelne Beobachtung in Zollen.	Abweichung vom Mittel	Einzelne Beobachtung in Zollen.	Abweichung vom Mittel.
4,9	+0,245	5,4	—0,255
5,5	—0,355	5,2	—0,055
5,0	+0,145	4,9	+0,245
5,0	+0,145	5,0	+0,145

Mittel $=5'',145$; $m=0'',26794$; $\mu=0'',059912$.

Es sollte durch jede der beiden Beobachtungen eine gewisse Gröfse ausgemittelt und berechnet werden, welche von beiden am genauesten beobachtet worden sey. Da aber der Zustand der beiden Lichter nicht stets genau derselbe blieb, so wurde schon dadurch ein Fehler bedingt, und in der That sehen wir die Fehler eines jeden der beiden Versuche in gewisse Gruppen zerfallen, welche sich dadurch auszeichnen, dafs in ihnen lauter Abweichungen vom Mittel, mit demselben Vorzeichen, untereinanderstehen, und dafs in ihnen ein Wechsel der Vorzeichen seltner statt hat. Die Beobachtungen wurden in der Ordnung angestellt, in welcher sie hier stehen, weshalb diese Gruppirung deutlich auf einen Wechsel in dem Zustand der Lichter hinweist. Dieser Wechsel kann aber bei dem ersten Versuche nicht anders gewesen seyn, als beim zweiten, da beide unter denselben Umständen angestellt wurden, und die Differenz in den entstandenen Irrthümern mufs daher in einer geringeren Sicherheit der zweiten Methode ihren Grund haben.

Bei den Versuchen über die Lichtintensität des galvanischen Flammenbogens wurde das Photometer auf einem langen Brette so aufgestellt, dafs jener mit P und L in einer horizontalen Linie lag, und die Entfernung z, in welcher P und U gleiche Beleuchtung zeigten, an einer auf dieses Brett aufgetragenen Skale gemessen, deren Nullpunkt senkrecht unter dem Flammenbogen lag. Während dieser unten näher anzuführenden Versuche wurde zwischendurch öfters die Entfernung bestimmt, in welcher eine Stearinkerze P und U in den Zustand

Digitized by Google

gleicher Beleuchtung versetzte, die ich hier und in der Tabelle α nennen will. Begreiflicherweise konnten diese letzteren Versuche keine vollkommene Uebereinstimmung geben, weil sowohl die Lampenflamme, wie die Stearinkerze sich änderte. Da jedoch diese Aenderungen die Kerze sicher mehr betrafen als die Lampenflamme, so glaube ich ein nur in den Gränzen weniger Zolle unsicheres Resultat mitzutheilen (was bei der Gröfse der resultirenden Zahlen von keinem Belange seyn kann), wenn ich sämmtliche Versuche in einzelne Parthien theile, und für jede Parthie den vorgängigen Zwischenversuch mit der Kerze als Einheit der Rechnung zum Grunde lege.

Die Versuche in der ersten Tabelle wurden mit einer Säule von 44, die in der zweiten mit einer von 34 Paaren angestellt, welche schon längere Zeit in Gebrauch gewesen war.

Den bei weitem gröfsten Theil seiner Leuchtkraft verdankt der Lichtbogen seinen kreisförmigen glühenden Anfangspunkten, welche ungefähr 1,5 bis 2,0 Quadratmillimeter grofs seyn mögen. Es läfst sich jedoch ihre Gröfse eben so wenig, wie die einer Stearinkerzenflamme ausmitteln, und daher das Verhältnifs der absoluten Intensität jener Lichter nicht in genauen Zahlen darstellen. Die Zahlen der Tabelle unter der Ueberschrift: »Intensität,« geben nur an, wie viele Mal das Licht, welches von der um Vieles gröfseren Kerzenflamme ausstrahlte; nicht aber, um wie viel das Licht eines Punktes der beiden Kreise das eines Punktes der Kerze an Intensität übertraf. Schätzt man jedoch die Länge einer gewöhnlichen Stearinkerzenflamme auf etwa 30 Millim. ihren gröfsten Durchmesser auf 5 Millim., und betrachtet man sie als einen vollkommenen Cylinder, so ist ihre leuchtende Oberfläche etwa 470 Quadratmillim. grofs. Nimmt man nun die Gröfse eines leuchtenden Kohlenpunkts, um runde Zahlen zu haben, zu 2 Quadratmillim.,

Digitized by Google

die des erleuchtenden Theils der Kerzenflamme zu 200 Quadratmillim., so würde die nach den Versuchen berechnete Intensität des galvanischen Lichts noch 100 Mal gröfser seyn als sie die folgende Tafel angiebt, und das Maximum der durch diese Flammenbogen erhaltenen Lichtintensität die einer Kerzenflamme um 117130 übertreffen.

Da das Licht des Flammenbogens sich während seiner ganzen Dauer nicht gleich bleibt, sondern mit der gröfseren Entfernung der Pole von einander weniger intensiv wird, so wurden vorzüglich die Maxima und Minima desselben durch die Gröfse von z zu bestimmen gesucht. Letzteres fällt immer kurz vor das Verlöschen. Die Berechnungen der Stromstärken wurden gleichzeitig an der Tangentenbussole vorgenommen. Zugleich war eine Vorrichtung getroffen, dafs die Kette plötzlich geöffnet werden konnte, ohne dafs die Kohlenspitzen von einander entfernt zu werden brauchten. Dadurch war ich im Stande, die zu einem bestimmten Flammenbogen gehörende Entfernung der Kohlenspitzen mit einem Zirkel zu messen, welche für jeden Versuch in der vierten Spalte sich findet. Es versteht sich wohl von selbst, dafs hier nicht absolute Maxima, die immer mit einer unendlich kleinen Entfernung der Kohlenspitzen zusammenfallen müfsten, sondern nur die beobachteten Maxima verstanden werden sollen.

Digitized by Google

	z in Zollen.	Entfernung der Kohlenspitzen. Millimeter.	Stromstärke [1]).	Licht-Intensität.	α.
Rohe Kohle					
Max.	290,3	unmefsbar	90,504	923	
Min.	112,8	4,5	65,275	139,4	
Kohle, getränkt mit salpeters. Strontian					
Max.	174,8	0,75	94,037	334,7	
Max.	175,3	0,75	101,54	336,6	9,5
Max.	179,3	0,50	113,900	353,0	
Min.	158,3	6,75	83,938	274,0	
Kohle, getränkt mit Aetzkali					
Max.	117,3	2,5	95,910	150,0	
Min.	69,3	8,0	78,000	75,1	
Kohle, getränkt mit salpeters. Kupferoxyd					
Max.	155,3	1,0	71,300	376,8	
Min.	102,3	6,0	70,045	163,5	
Kohle, getränkt mit Zinkchlorid					
Max.	199,8	1,0	76,596	623,8	
Max.	199,8	1,0	76,596	623,8	8,0
Min.	100,8	5,0	64,141	159,1	
Kohle, getränkt mit Borax und Schwefelsäure					
Max.	273,8	1,5	67,611	1171,3	
Max.	273,8	1,5	67,611	1171,3	
Min.	120,9	5,0	60,887	165,4	

Diese Versuche beweisen, dafs bei Anwendung derselben Substanz das Maximum der Licht-Intensität mit dem Minimum der Entfernung der Kohlenspitzen, also mit dem Minimo der Länge des Flammenbogens, zusammenfällt, und geben Andeutung, dafs wahrscheinlich Licht-Intensität und Stromstärke in einem ähnlichen Verhältnisse stehen. Von der letzten Behauptung macht die Beobachtung mit der Kupferkohle eine Ausnahme, wäh-

1) Die Messung der Stromstärke geschah nach der vom Professor W. Weber in diesen Annalen, Bd. 55 S. 27 beschriebenen Methode.

Digitized by Google

rend alle anderen damit übereinstimmen. Diese Ausnahme hat wahrscheinlich in der leichten Beweglichkeit sowohl des ganzen Bogens, als auch der glühenden Anfangspunkte ihren Grund, welche, durch eine magnetische Eigenschaft des Bogens bedingt, in gewissen Stellungen auffallender als in anderen hervortritt, und ihn wahrscheinlich bestimmte, den Photometer nicht immer sein ganzes Licht zuzukehren. Da möglichenfalls bei den übrigen Versuchen dieselbe Fehlerquelle wirksam gewesen seyn konnte, und es nicht weiter nöthig schien, Maafsbestimmungen der Entfernungen der Kohlenspitzen anzustellen, so wurde bei den Versuchen der folgenden Tabelle dem Flammenbogen durch die Richtkraft eines Magneten eine feste Stellung ertheilt, während der ganzen Dauer des Flammenbogens die Kette geschlossen gelassen, und das z für verschiedene Stadien seiner Leuchtkraft zugleich mit der Stromstärke bestimmt. Die Versuche mit einer von schwefelsaurem Natron erfüllten Kohle, welche nach dem Eintränken in die Lösung absichtlich nicht geglüht war, wurden mit drei verschiedenen, die anderen nur mit einem Flammenbogen gemacht. Die Inhalte der einzelnen Spalten der Tabelle werden aus den Ueberschriften hinlänglich verständlich seyn.

Kohle mit	z in Zollen.	Licht-Intensität.	Stromstärke.	α in Zollen.
Borsäure	105,5	197,8	39,644	7,5
	119,5	253,8	49,317	
	129,5	298,1	54,808	
Borax	107,5	205,4	45,976	7,5
	116,5	241,3	47,593	
Schwefelsaures Natron	100,5	236,6	36,726	6,5
	116,5	321,2	42,702	
	130,0	400,0	44,289	

Digitized by Google

Kohle mit		z in Zollen.	Licht-Intensität.	Stromstärke.	α in Zollen.
Schwefelsaures Natron	II	100,0	177,7	36,725	7,5
		100,0	177,7	36,725	
		107,0	203,5	39,644	
		115,0	234,5	45,976	
		139,0	346,0	49,317	
		154,0	421,0	52,921	
		155,0	427,0	54,808	
		161,0	460,8	56,761	
	III	123,5	211,0	35,314	8,5
		136,5	221,4	36,725	
		141,0	275,1	38,169	
		155,0	332,5	51,060	

Hieraus folgt, *daſs mit der zunehmenden Stromstärke auch die Leuchtkraft des Lichtbogens* zunimmt. Da nun seine Leuchtkraft zunimmt, wenn seine Länge abnimmt, so leistet er einen desto geringeren Widerstand, je kürzer er ist, und stimmt in dieser Eigenschaft mit jedem anderen Leiter überein; je kürzer er übrigens ist, desto constanter ist die Leuchtkraft und die Stromstärke.

Das Licht des Bogens eignet sich vollkommen gut zum Daguerreotypiren. Hr. Prof. Bunsen nahm während der eben erwähnten Versuche bei einer Stromstärke von 27° 30′=30,667 ein Lichtbild eines Kupferstiches auf, welcher vom Flammenbogen 9 Zoll entfernt war. Die Silberplatte war nach Gutdünken jodirt, dann 20 Secunden lang über Bromdämpfen in einem dunklen Raum gehalten und $2\frac{1}{2}$ Minute lang dem einwirkenden Lichte ausgesetzt worden. Am anderen Tage, mittags zwischen 12 und 1 Uhr lieferte die 2 Minuten lange Einwirkung des Tageslichts bei rings bedecktem Himmel im Freien auf einer eben so präparirten Silberplatte ein weniger vollkommenes Bild desselben Gegenstandes.

Wenn das Licht des Bogens, durch ein convexes Glas concentrirt, auf einer weifsen Fläche aufgefangen

Digitized by Google

wurde, zeigten sich zwei in derselben Stellung wie die Anfangspunkte des Bogens zu einander stehende Lichtkreise. Einen hieher gehörigen Versuch, bei welchem das angewandte Glas polarisirende Eigenschaften hatte, will ich näher beschreiben. Die Kohlenspitzen standen in senkrechter Stellung über einander, die Anode oben, die Kathode unten; beide ebenfalls senkrecht über einander stehende Bilder hatten in der Mitte einen dunklen Punkt, darum ein weifses Kreuz mit kurzen Armen. Die Fläche des einen war lilla, der Rand nach Innen zu gelb, nach Aufsen lebhafter roth gefärbt; das ganze untere, welches von schiefen, durch das Glas fallenden Strahlen erzeugt, und daher weniger vollkommen ausgeprägt wurde, war gelblich, hatte aber um das Kreuz herum auf seiner ganzen Fläche einen bläulichgrauen Anflug, und eben so wie das obere, einen gelben inneren und rothen äufseren Rand. Bei Erlöschen des Lichtbogens blieb das untere Bild noch einige Zeit sichtbar, während zu gleicher Zeit die Kohle der Anode noch glühte. Die Bilder wurden daher blofs von den glühenden Anfangspunkten des Bogens erzeugt, und der Raum der auffangenden Fläche zwischen ihnen zeigte keine weitere Beleuchtung als der andere Theil auch. Ein anderes Brennglas bewirkte blofs die Abbildung zweier weifser leuchtender Kreise. Die Polarisationserscheinung hatte also ihren Grund lediglich in dem angewandten Glase gehabt.

Magnetische Eigenschaften des Lichtbogens.

Durch die Bewegung der erhitzten Luft wird der Lichtbogen bestimmt, stets eine nach oben gewölbte Biegung anzunehmen, die nur durch Attractionskräfte in eine entgegengesetzte verwandelt werden kann. In seiner Stellung zum Horizont zeigt der Bogen aber eine auffallende Verschiedenheit, indem er von dem galvanischen Strome, den man sich am Aequator um die Erde

Digitized by Google

(unter allen Magnetnadeln) von Osten nach Westen herumgehend denken kann, bald angezogen, bald abgestofsen wird. Denkt man sich die erzeugenden Kohlenspitzen horizontal liegend und durch die glühenden Anfangspunkte des Lichtbogens eine senkrechte Ebene, so liegt der höchste Punkt des Bogens nie in dieser Ebene, sondern mehr oder weniger weit auf der einen Seite, davon entfernt. Wenn man die Kohlenspitzen in verschiedenen Stellungen einen Lichtbogen bewirken läfst, so bemerkt man bald eine auffallende Regelmäfsigkeit in diesen Abweichungen. Ich habe darüber einige Versuche angestellt, in der Art, dafs ich die Kohlenspitzen in die Klemmen meines Polhalters einschrob, beide Arme dieses Instruments stets ganz in derselben Horizontalebene hielt, die Klemmen mit den Polen einer vielpaarigen Säule in Verbindung brachte, und die Abwechslungen in der Richtung des Stroms durch die Stellung des Tisches erzeugte, auf welchem der ganze Apparat feststand. Die folgende tabellarische Uebersicht, in welcher sich die Bezeichnungen N., O., S. und W. auf den magnetischen Meridian beziehen, enthält die genau übereinstimmenden Resultate zweier Versuchsreihen.

Richtung des Stromes		Abweichung des Bogenscheitels aus der Verticalebene
von N.	nach S.	nach O.
- NW.	- SO.	- NO.
- W.	- O.	- N.
- SW.	- NO.	- NW.
- S.	- N.	- W.
- SO.	- NW.	- SW.
- O.	- W.	- S.
- NO.	- SW.	- SO.

Wie man sieht, stimmen diese sämmtlichen Erscheinungen mit der Theorie überein, wonach parallele und gleichgerichtete Ströme sich anziehen, parallele und ent-

Digitized by Google

gegengesetzte sich abstofsen; und zwei sich kreuzende sich anziehen, wenn beide nach dem Convergenzpunkt hin oder von ihm fortlaufen, in den übrigen Fällen sich abstofsen, — sobald man nur jenen erwähnten Erdstrom mit dem in Rede stehenden combinirt. Die Symmetrie des Bogens wird bei diesen Ablenkungen nicht gestört, was ohne Zweifel darin seinen Grund hat, dafs der Lichtbogen selbst als Theil desselben Stroms von beiden Kohlenspitzen in gleichem Maafse abgestofsen wird.

Leider konnte ich bis jetzt über kein passendes Instrument disponiren, um die Richtung des Flammenbogens zu untersuchen, wenn die Kohlenspitzen in senkrechten oder verschiedenen anderen Stellungen zum Horizont stehen. Ich habe zwar versucht durch zweckmäfsige Richtung der Arme der Polhalter solche Stellungen hervorzubringen, habe aber zu abweichende Resultate erhalten, als dafs Schlüsse daraus gezogen werden könnten. Es wirken natürlich auf dem Lichtbogen alle Molecüle des Reophors, von dem er ein Theil ist, anziehend oder abstofsend. Liegt der Bogen zu den übrigen Theilen symmetrisch, so lassen sich diese in zwei Abtheilungen bringen, deren Wirkungen sich neutralisiren; liegt er aber nicht symmetrisch, so wird stets die Wirkung einer Abtheilung vorherrschen und die Ablenkung zum Theil von sich abhängig machen. Es war nur in den oben angeführten Versuchen möglich, den Armen der Polhalter eine solche symmetrische Stellung zu geben.

Aus einzelnen Beobachtungen läfst sich schliefsen, dafs das Verhalten des Bogens in diesen Modificationen interessante Resultate liefern werde, und ich hoffe bald noch Gelegenheit zu haben, dieselben mit zweckmäfsigen Vorrichtungen erforschen zu können. Bisweilen beobachtet man eine genaue ellipsoïdische Form des Lichtbogens, bisweilen ein Rotiren desselben, mit oder ohne seine glühenden Anfangspunkte in einer bestimmten Richtung. Diese einzelnen Beobachtungen entbehren aber

Digitized by Google

bis jetzt noch des erwünschten Zusammenhanges mit einander.

Aufser diesem Verhalten des Lichtbogens gegen den terrestrischen Magnetismus ist noch besonders das gegen künstliche Magnete charakteristisch, über welches ich ebenfalls einige Versuche angestellt habe.

Während der Strom senkrecht zum magnetischen Meridian in horizontaler Richtung von Osten nach Westen ging, also ursprünglich der Bogen eine südliche Ablenkung zeigte, wurde ein Magnetstab in horizontaler Richtung unter und über, in senkrechter rechts und links von dem Strom in einer Entfernung von 2 bis 3 Zollen, so gehalten, dafs seine Axe in die Ebene des magnetischen Meridians fiel. Die dadurch hervorgebrachten Ablenkungen, welche die folgende Tafel zeigt, setzen der Erklärung keine Schwierigkeit entgegen. Der Lichtbogen wurde von dem Magnet angezogen, wenn letzterer in einer Stellung sich befand, in welche eine bewegliche Magnetnadel durch den Strom gebracht worden wäre, abgestofsen dagegen, wenn er sich in der entgegengesetzten befand. Die zweite Spalte der Tabelle zeigt die Richtung an, nach welcher der Nordpol des Magneten während der Versuche stand.

Stellung des Magneten zum Lichtbogen.	Richtung des Nordpols d. Magnet.	Ablenkung des Flammenbogens aus seiner ursprünglichen Stellung.
1) Nördlich	Nach Süden	Nach Süden, weit mehr als ursprünglich und mit der Wölbung nach unten.
2) Südlich	- oben	Nach Süden, etwas mehr nach unten als ursprünglich, und etwas weniger als in No. 1.
3) Ueber	- Norden	Etwas weniger nach Süden als ursprünglich.
4) Nördlich	- unten	Etwas nach Norden.
5) Unter	- Norden	Nach Norden, mit der Wölbung nach oben.
6) Südlich	- unten	Weiter nach Norden als in No. 5.
7) Ueber	- Süden	Noch weiter nach Norden als in No. 6 mit der Wölbung nach unten.
8) Nördlich	- oben	Nach Süden, mit der Wölbung nach unten.

Digitized by Google

Wurde ein Hufeisenmagnet dem Flammenbogen von der Seite her so genähert, dafs sein Nordpol über, sein Südpol unter dem Strome stand, und alsdann mit dem Nordpol voran um den Strom so bewegt, dafs derselbe stets zwischen den beiden Polen blieb, so wurde der Bogen bei jeder Stellung des Magneten in das Hufeisen hineingezogen; nach Verwechslung der Pole des Magneten und Wiederholung desselben Experiments neigte der Bogen sich aus dem Hufeisen.

Wird ein Stahlstab statt eines Kohlenpols als Elektrode angewandt, so entsteht zwischen ihm und der anderen Kohle ein ähnlicher Flammenbogen, welcher, wenn der Stahlstab magnetisch ist, um diesen herum rotirt.

Die Richtung des Stroms war bei meinen Versuchen über diesen Gegenstand von Westen nach Osten, in horizontaler Richtung senkrecht zum magnetischen Meridian.

1) Der Magnetstab war mit seinem Nordpol in die eine Klemme des beweglichen Polhalters im Osten eingespannt, so dafs sein Südpol der Kohlenspitze gegenüberstand, und der Strom in ihm vom Südpol zum Nordpol ging. Die Rotation des Bogens geschah von Norden unten herum nach Süden.

2) Wo eben der Nordpol eingespannt war, wurde der Südpol eingespannt, so dafs jetzt im Magneten der Strom vom Nordpol zum Südpol ging. — Der Bogen rotirte im entgegengesetzten Sinn.

3) Kohlenspitze und Magnetstab wurden umgewechselt, der letztere mit seinem Nordpol im Westen eingespannt, so dafs der Strom in ihm vom Nordpol zum Südpol und von da zur Kohle ging. — Die Rotation war wie in No. 1.

4) Die Pole des Magneten wurden abermals umgekehrt, so dafs der Strom von seinem Südpol zu seinem Nordpol und von da zur Kohle ging. — Der Bogen rotirte wie in No. 2.

Wäre

Digitized by Google

Wäre der Flammenbogen unbeweglich, der Magnet dagegen beweglich gewesen, so würde jener denjenigen Pol von diesem, mit dem er in Berührung stand, nach irgend einer Richtung abgelenkt haben, und zwar, da der Flammenbogen nach oben ausgebogen war, und seine glühenden Anfangspunkte sich auf dem Magneten und der Kohle möglichst weit nach oben begeben hatten, er selbst also gleichsam über dem Magnete schwebte, den Südpol des Magneten in No. 1 und 3 nach Süden, den Nordpol in No. 2 und 4 nach Norden. Da aber der Magnetstab unbeweglich und der Lichtbogen beweglich war, so mufste dieser in entgegengesetzter Richtung rotiren.

Es verhält sich demgemäfs der Flammenbogen, sowohl was den Widerstand, den der cursirende Strom in ihm findet, als auch sein attractorisches Verhältnifs zu magnetischen Kräften betrifft, genau so wie jeder andere feste Leiter der galvanischen Elektricität.

X. *Ueber die Dichte des Essigsäuredampfs bei verschiedenen Temperaturen; von A. Cahours.*

(*Compt. rend. T. XIX p.* 771.)

Da Hr. Melsens in einer kürzlich der Academie überlieferten Arbeit über das doppelt-essigsaure Kali eine leichte und sichere Methode zur Darstellung einer vollkommen reinen Essigsäure mit einem Aequivalent Wasser angegeben hat [1]), so unternahm ich es, die Dichtig-

1) Das Verfahren des Hrn. Melsens besteht zunächst darin, dafs man essigsaures Kali mit Essigsäure übersättigt; man erhält dadurch ein saures Salz (ein anderes als das früher von Thomson untersuchte, und vielleicht auch als das von Detmer (*Phil. Mag. Jun.* 1841) angegebene, aber nicht analysirte), welches man zur Krystallisation

Digitized by Google

keit des Dampfs derselben zu bestimmen, da Hr. Dumas dabei beständig eine sonderbare Anomalie angetroffen hat [1]).

Meine Versuche wurden angestellt einerseits mit der Säure, welche Hr. Melsens für mich zu bereiten die Güte hatte, und andererseits mit krystallisirbarer Säure aus der Fabrik zu Choisy, die ich selbst mit vieler Sorgfalt reinigte.

Eine Bestimmung der Dampfdichte, genommen unter denselben Umständen, unter denen Hr. Dumas gearbeitet hatte, d. h. bei 150° bis 155° C., gab mir folgende Resultate:

Temp. der Luft	12° C.	Gew. Uebersch. d. Ballons	0grm.,303
- des Dampfs	152° -	Barometer	0m,762
Capac des Ballons	292 C.C.	Luftrückstand	0

Daraus ergiebt sich das Gewicht des Liters =3,54 und die gesuchte Dichte =2,72, entsprechend 3 Volumen Dampf, wie schon Hr. Dumas gefunden, denn:

abdampft und zwischen Fliefspapier auspreſst. Er stellt lange, platte, sehr biegsame Prismen dar, die, nach Hrn. Provostaye, zum geraden prismatischen System gehören. An der Luft zerfliefst dieſs saure Salz, doch weniger als das neutrale. In Alkohol ist es leicht löslich, doch in warmem mehr als in kaltem. Getrocknet kann es in trockner Luft oder im Vacuo bis 120° C. erhitzt werden, ohne mehr als ein Paar Tausendstel an Gewicht zu verlieren. In diesem Zustande mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Antimonoxyd verbrannt und das Kali bestimmt, gab es im Mittel zweier Versuche Kohlenstoff =29,75, Wasserstoff =4,35; Kalium =25.2, entsprechend der Formel $C_8H_7O_8K$, oder, wie Hr. Melsens sie schreibt, $C_4(H_3K)O_4+C_4H_4O_4$ (worin C=6; H=1; O=8).

Bei 148° C. schmilzt dieſs Salz und verliert, wahrscheinlich wegen des hygroskopischen Wassers der Atmosphäre, ein wenig Säure; bei 200° kommt es in's Sieden und giebt reichlich Säure aus, bis zuletzt bei 300° C. nur neutrales Salz übrig bleibt, welches dann sich zu zersetzen anfängt. Die Säure, die man hiebei (zwischen 250° und 280° C.) erhält, ist rein, denn zufolge einer Analyse enthielt sie 39,9 Proc. Kohlenstoff und 6,7 Proc. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_4H_4O_4$. (*Compt. rend. T. XIX p.* 611.)

1) *Traité du chimie, T. V.* (Ann. Bd. 49 S. 614.)

Digitized by Google

4	Vol.	Kohlendampf	3,368
8	-	Wasserstoff	0,552
4	-	Sauerstoff	4,424
			8,344 = 3×2,781.

Da Hr. Melsens gefunden, dafs die aus der Holzsäure bereitete krystallisirte Essigsäure eine der Buttersäure analoge Substanz enthält, so glaubte ich, dafs diese sich in dem Ballon condensiren, und, indem sie einen schwereren Dampf erzeugte, die aus dem Versuch abgeleitete Zahl vergröfsern könnte. Allein als Hr. Dumas das im Ballon gebliebene Product analysirte, fand er es identisch mit Essigsäure; diese Meinung ist also nicht zulässig. Die oben angeführten Resultate, die mit einer auf's Sorgfältigste gereinigten Säure erhalten wurden, schliefsen auch eine solche Hypothese aus.

Eine Dichtigkeitsbestimmung, mit dem Dampf desselben Products bei 145° C. unternommen, gab mir die Zahl 2,75.

Es bleibt also bewiesen, dafs innerhalb gewisser Temperaturgränzen das Molecül der Essigsäure nur 3 Volume Dampf giebt. Ich fragte mich nun, ob diese von Hrn. Dumas beobachtete Anomalie nicht davon herrühren möge, dafs die Dichtigkeit bei einer dem Siedpunkte der Säure zu nahen Temperatur genommen worden sey.

In der That, bestimmt man die Dichte des Dampfs der Essigsäure bei 100° bis 110° C. über dem Siedpunkt, so findet man eine Zahl, welche ausdrückt, dafs unter diesen Umständen das Molecül dieser Säure dieselbe Art von moleculärer Zertheilung giebt als die übrigen flüchtigen Säuren mit 1 Aeq. Wasser.

Wirklich erhielt ich mit der von Hrn. Melsens bereiteten Säure:

Digitized by Google

Temp. der Luft	15° C.	Gew. Uebersch. d. Ball.	$0^{grm},087$
- des Dampfs	219°	Barometer	$0^{m},757$
Capac. des Ballons	248 C.C.	Luftrückstand	0

Daraus ist: Gewicht des Liters $=2,830$ und die gesuchte Dichtigkeit $=2,17$.

Ein zweiter Versuch, gemacht mit der Säure von Choisy, die von mir sorgfältig gereinigt worden, gab:

Temp. der Luft	14° C.	Gew. Uebersch. d. Ball.	$0^{grm},098$
- des Dampfs	231°	Barometer	$0^{m},756$
Capac. des Ballons	340 C.C.	Luftrückstand	0

Daraus das Gewicht des Liters $=2,76$ und die gesuchte Dichte $=2,12$.

Diese Zahlen entsprechen aber 4 Volumen Dampf; denn man hat:

4 Vol.	Kohlendampf	3,368
8 -	Wasserstoff	0,552
4 -	Sauerstoff	4,424
		$8,344 = 4 \times 2,09$.

Man sieht also, dafs die Anomalie bei der Essigsäure vollkommen verschwindet, wenn man die Dichtigkeit ihres Dampfs bei einer hinreichend hohen Temperatur nimmt. Bei den Temperaturen, bei denen ich experimentirte, erleidet übrigens die Essigsäure keine Veränderung, nicht einmal eine Färbung.

Es bleibt noch zu untersuchen, was die Essigsäure geben würde, wenn man die Dichtigkeit ihres Dampfes bei einer ihrem Siedpunkt sehr nahen Temperatur nähme; vielleicht giebt da das Molecül nur 2 Volume Dampf.

Zusatz. Eine andere Bestimmung der Dichte des Essigsäure-Dampfs, jedoch ohne Rücksicht auf Verschiedenheit der Temperatur, ist gleichzeitig von Bineau unternommen (*Compt. rend. T. XIX p.* 768), und zwar sowohl auf die Gay-Lussac als auf die Dumas'sche Weise. Die Resultate waren folgende:

Digitized by Google

I. Gay-Lussac'sche Methode.

Gewicht der Säure im Glaskügelchen	0$^{grm.}$,306
Volumen des Dampfs	143,5 C.C.
Temperatur	129° C.
Barometer	0^{m},757
Unterschied der Quecksilberspiegel	0^{m},124
Daraus die Dampfdichte	2,88 [1]).

II. Dumas'sche Methode.

Ballon offen	139$^{grm.}$,783	Temp. beim Wägen	15° C.
Temp. b. Verschluſs	132 C.	Barom. beim Wägen	0^{m},750
Barometer	0^{m},757	Ball. offen mit Säure	140$^{grm.}$,166
Ball. geschl. mit Säure	149$^{grm.}$,500	Capacität des Ballons	550 C.C.

Beide Angaben kommen mit den früher von Hrn. Dumas an einer (wie Hr. Bineau sagt) wahrscheinlich reineren Säure erhaltenen Zahlen 2,7 und 2,8 ziemlich überein.

1) Nach dem Erkalten des Apparats und nach Fortnahme des die Glocke umgebenden Chlorcalciums wurde destillirtes Wasser in diese gebracht, und die Menge der Säure durch Sättigung mit einer Kalilauge von bestimmtem Gehalt ermittelt. Dadurch wurden 0$^{grm.}$,295 concentrirter Essigsäure gefunden, was die Dichte ihres Dampfs auf =2,78 bringen würde.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Digitized by Google

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von W. Haecker, Bd. 62.

Seite 369 in der zweiten Formel lies $\sqrt[3]{l}$ statt $\sqrt[3]{l^2}$

Zum Aufsatz von Jacobson, Bd. 62.

Seite 421 Zeile 17 von oben statt der lies dem
— 421 Z. 18 v. o. st. Turmalin l. Turmalinen
— 422 Z. 1 von unten st. den l. die
— 425 Z. 7 v. u. st. wie 1 : 1 l. wie 1 : 2
— 425 Z 14 v. u. st. beobachtet l betrachtet
— 426 Z. 11 v. o. st. viel l. wohl
— 427 Z. 9 v. o. st. sich l. sie
— 427 Z. 22 v. o. hinter Filtrum fehlt gebracht

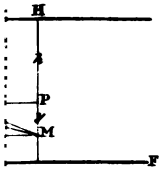
Zum Aufsatz von W. Heintz, Bd. 63.

Seite 64 Zeile 16 statt Wismuthoxyd lies Wismuthsuperoxyd
— 76 Z. 12 von oben lies grauen statt grünen
— 81 Z. 12 v. o. l. 0,8073 st. 0,1073
— 85 Z. 13 von unten l. Stickstoff st. Sauerstoff
— 92 Z. 6 v. o. l. $2\dot{\dot{C}}^2\dot{\dot{B}}i+3\dot{H}$ st. $2\dot{\dot{C}}\,\dot{\dot{B}}i+3\dot{H}$
— 94 Z. 6 v. o. l. $3Bi\dot{\dot{C}}l+6\dot{B}i+\dot{H}$ st. $3Bi\dot{\dot{C}}l+6\dot{\dot{B}}i+\dot{H}$
— 94 Z. 1 v. u. erste Columne l. $\dot{\dot{S}}\,\dot{\dot{B}}i$ st. $\dot{\dot{S}}\,Bi$

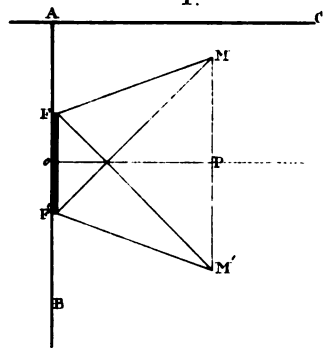
Zum Aufsatz von A. Seebeck, Bd. 63.

Seite 362 Zeile 18 statt physischen lies psychischen
— 363 Z. 8 st. auch l. 2) auch
— 367 Z. 24 st. Danach l. Dennoch
— 372 Z. 10 und S. 374 Z. 23 st. $A_i^2+B_i^2$ l. $C_i^2+D_i^2$
— 373 Z. 9 st. Stand l. Rand

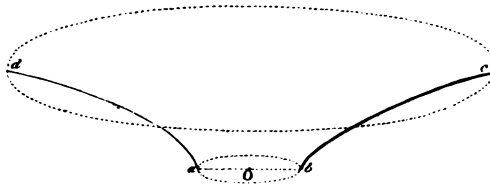
Digitized by Google



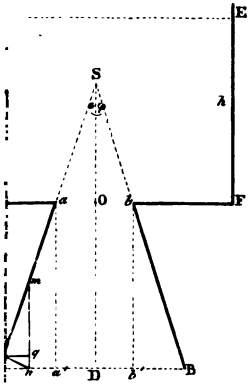
4.



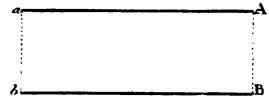
10.



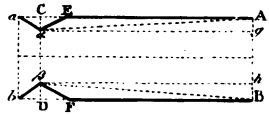
19.



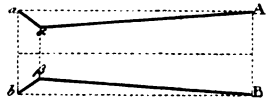
14.



15.



16.

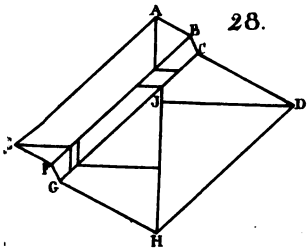


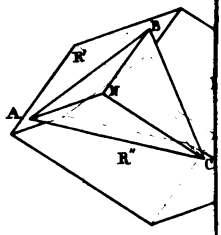
Digitized by Google

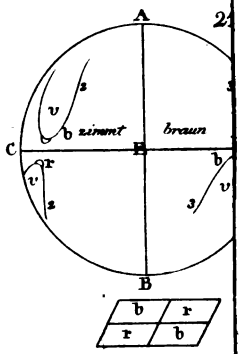
THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

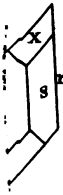
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

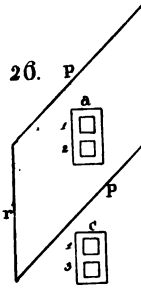
Digitized by Google











Digitized by Google

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MAY 12 1938

Digitized by Google

Digitized by Google